HANDBUCH DER WISSENSCHAFTLICHEN UND ANGEWANDTEN PHOTOGRAPHIE

HERAUSGEGEBEN VON

ALFRED HAY †

WEITERGEFÜHRT VON

M. v. ROHR

BAND V

DIE THEORETISCHEN GRUNDLAGEN DER PHOTOGRAPHISCHEN PROZESSE



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

DIE THEORETISCHEN GRUNDLAGEN DER PHOTOGRAPHISCHEN PROZESSE

BEARBEITET VON

W. MEIDINGER

MIT 300 ABBILDUNGEN



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

HANDBUCH DER WISSENSCHAFTLICHEN UND ANGEWANDTEN PHOTOGRAPHIE

HERAUSGEGEBEN VON

ALFRED HAY †

WEITERGEFÜHRT VON

M. v. ROHR

BAND V

DIE THEORETISCHEN GRUNDLAGEN DER PHOTOGRAPHISCHEN PROZESSE



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1932

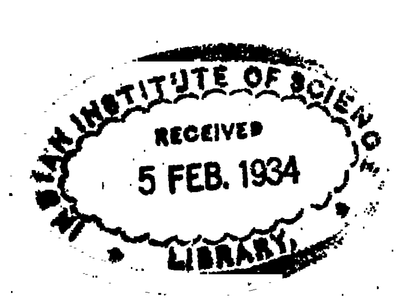
DIE THEORETISCHEN GRUNDLAGEN DER PHOTOGRAPHISCHEN PROZESSE

BEARBEITET VON

W. MEIDINGER

MIT 300 ABBILDUNGEN





WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1932

Inhaltsverzeichnis.

Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse.

Von W. Meidinger, Berlin.

Mit 300 Abbildungen.

I. Historisches.

Die ersten Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf die Materie sind bereits im Altertum gemacht worden. Schon Aristoteles (300 v. Chr.) hat die wichtigste photochemische Reaktion, die Assimilation der Pflanzen, als solche erkannt. Die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze stammt nach den Forschungen J. M. Eders von dem deutschen Arzt J. H. Schulze aus dem 17. Jahrhundert. Schulze hat die Lichtempfindlichkeit des Silbernitrats dazu benutzt, Schriftzüge mit Hilfe des Sonnenlichts zu kopieren; Eder bezeichnet ihn daher als den Erfinder der Photographie. 1737 teilte Hellot der Pariser Akademie der Wissenschaften in einem Bericht mit, er habe beobachtet, daß Papier, welches mit Silbernitrat getränkt ist, im Licht schwarz wird, dagegen im Dunkeln weiß bleibt. Die Anfänge photographischer Kopierpapiere sind in dieser Entdeckung zu erblicken. Obwohl mit den geschilderten Erkenntnissen alle Grundlagen für eine schnelle Ausbildung der Photographie vorhanden waren, dauerte es doch noch geraume Zeit, bis weitere bedeutende Fortschritte gemacht wurden. Zum Teil gerieten die Arbeiten und Entdeckungen älterer Forscher in Vergessenheit; sie wurden dann von jüngeren Forschern „neu entdeckt". So wird Th. Wedgwood und H. Davy, die um 1800 Arbeiten über die Lichtempfindlichkeit von Papier und Leder, welche mit Silbernitrat getränkt waren, veröffentlichten, vielfach die Erfindung der Photographie zugeschrieben. Diese Behauptung ist nicht richtig, da die Genannten den Ergebnissen von Schulze und Hellot nichts wesentlich Neues hinzufügten. Auch die Arbeiten Wedgwoods und Davys wurden zu deren Zeiten nicht sonderlich beachtet. Erst 37 Jahre später (1839) wies Arago erneut auf die Wichtigkeit der gefundenen Tatsachen hin. In das Jahr 1810 fällt die wichtige Entdeckung der Photochromie des Chlorsilbers, d. h. der farbigen Abbildung des Spektrums auf dem Chlorsilber durch Seebeck.

Die für die Chromatverfahren wichtige Tatsache, daß eine Mischung von Kaliumbichromat und einer organischen Substanz (Gelatine usw.) lichtempfindlich ist, wurde von Suckow im Jahre 1832 entdeckt.

Die erste Anwendung der bisher besprochenen Entdeckungen zur Erzeugung von Lichtbildern in der Camera obscura ist das große Verdienst der französischen Forscher N. Niepce und D. L. J. Daguerre. Nachdem schon 1814 Davy das Jodsilber dargestellt und näher untersucht hatte, verwandten Niepce und Daguerre im Jahre 1839 das Jodsilber als lichtempfindliche Substanz. Nach der Belichtung einer mit einer sehr dünnen Jodsilberschicht überzogenen Silberplatte in der Camera obscura konnte Daguerre mit Hilfe von Quecksilberdampf ein Bild entwickeln und dieses durch Behandeln der Platte mit Kochsalz oder Natriumthiosulfat fixieren.

Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse.

Von W. MEIDINGER, Berlin.

Mit 300 Abbildungen.

I. Historisches.

Die ersten Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf die Materie sind bereits im Altertum gemacht worden. Schon ARISTOTELES (300 v. Chr.) hat die wichtigste photochemische Reaktion, die Assimilation der Pflanzen, als solche erkannt. Die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze stammt nach den Forschungen J. M. EDERS von dem deutschen Arzt J. H. SCHULZE aus dem 17. Jahrhundert. SCHULZE hat die Lichtempfindlichkeit des Silbernitrats dazu benutzt, Schriftzüge mit Hilfe des Sonnenlichts zu kopieren; EDER bezeichnet ihn daher als den Erfinder der Photographie. 1737 teilte HELLOT der Pariser Akademie der Wissenschaften in einem Bericht mit, er habe beobachtet, daß Papier, welches mit Silbernitrat getränkt ist, im Licht schwarz wird, dagegen im Dunkeln weiß bleibt. Die Anfänge photographischer Kopierpapiere sind in dieser Entdeckung zu erblicken. Obwohl mit den geschilderten Erkenntnissen alle Grundlagen für eine schnelle Ausbildung der Photographie vorhanden waren, dauerte es doch noch geraume Zeit, bis weitere bedeutende Fortschritte gemacht wurden. Zum Teil gerieten die Arbeiten und Entdeckungen älterer Forscher in Vergessenheit; sie wurden dann von jüngeren Forschern „neu entdeckt". So wird TH. WEDGWOOD und H. DAVY, die um 1800 Arbeiten über die Lichtempfindlichkeit von Papier und Leder, welche mit Silbernitrat getränkt waren, veröffentlichten, vielfach die Erfindung der Photographie zugeschrieben. Diese Behauptung ist nicht richtig, da die Genannten den Ergebnissen von SCHULZE und HELLOT nichts wesentlich Neues hinzufügten. Auch die Arbeiten WEDGWOODS und DAVYS wurden zu deren Zeiten nicht sonderlich beachtet. Erst 37 Jahre später (1839) wies ARAGO erneut auf die Wichtigkeit der gefundenen Tatsachen hin. In das Jahr 1810 fällt die wichtige Entdeckung der Photochromie des Chlorsilbers, d. h. der farbigen Abbildung des Spektrums auf dem Chlorsilber durch SEEBECK.

Die für die Chromatverfahren wichtige Tatsache, daß eine Mischung von Kaliumbichromat und einer organischen Substanz (Gelatine usw.) lichtempfindlich ist, wurde von SUCKOW im Jahre 1832 entdeckt.

Die erste Anwendung der bisher besprochenen Entdeckungen zur Erzeugung von Lichtbildern in der Camera obscura ist das große Verdienst der französischen Forscher N. NIEPCE und D. L. J. DAGUERRE. Nachdem schon 1814 DAVY das Jodsilber dargestellt und näher untersucht hatte, verwandten NIEPCE und DAGUERRE im Jahre 1839 das Jodsilber als lichtempfindliche Substanz. Nach der Belichtung einer mit einer sehr dünnen Jodsilberschicht überzogenen Silberplatte in der Camera obscura konnte DAGUERRE mit Hilfe von Quecksilberdampf ein Bild entwickeln und dieses durch Behandeln der Platte mit Kochsalz oder Natriumthiosulfat fixieren.

Verbesserungen dieses Daguerreotyp-Verfahrens, wie es genannt wird, schufen 1840 H. L. Fizeau, der die Goldtonung einführte, und John Goddard, dem eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit der Daguerreotypplatten gelang. Goddard setzte die Silberplatte nach der Behandlung mit dem Joddampf noch Bromdampf aus. Die hierdurch erreichte Empfindlichkeitserhöhung wird noch wesentlich durch ein Verfahren von Claudet (1841) gesteigert. Claudet verwandte als lichtempfindliche Substanz Jod-Chlorsilber. Die Aufnahmezeit wurde durch diese Verbesserung auf wenige Sekunden herabgesetzt.

Die Erfindung, die lichtempfindliche Substanz mit Hilfe eines Bindemittels auf die Unterlage zu bringen, fällt in das Jahr 1847. Niépce de St. Victor, der Neffe von Nicéphore Niépce, überzog Glas mit einer jodkaliumhaltigen Eiweiß- oder Stärkeschicht, sensibilisierte diese durch Baden in Silbernitratlösung und erhielt nach der Belichtung und Entwicklung mit Gallussäure und Fixation mit Bromkalium ein Negativ. Schließlich wurde 1850 von Le Gray das Kollodium als geeignetes Bindemittel angegeben, so daß die Grundlage für das Kollodium-Negativverfahren, welches Fry und Archer 1851 veröffentlichten, gegeben war.

Das Kollodiumverfahren in der Form von Le Gray (nasses Verfahren) war von unseren heutigen Verfahren in einem wesentlichen Punkt verschieden: es verwandte nämlich noch keine Emulsion. Der Gedanke, eine Halogensilberemulsion herzustellen, stammt von Gaudin aus dem Jahre 1853. 1861 veröffentlichte Gaudin Versuche mit Jod- und Chlorsilberemulsionen. Weitere Fortschritte in dieser Richtung waren die Kollodiumtrockenplatten von Major Russell und von Leahy (1862).

Um dieselbe Zeit wurde auch die alkalische chemische Entwicklung mit Pyrogallol, die einen wichtigen Faktor für die Fortbildung des photographischen Negativverfahrens bildete, entdeckt.

Das Bindemittel unserer heutigen Trockenplattenemulsionen, die Gelatine, empfahl schon Poitevin im Jahre 1850 zur Herstellung von Halogensilberemulsionen. Doch brachte die Einführung dieses neuen Bindemittels keinen Vorteil, bevor nicht das im Kollodiumverfahren vornehmlich benutzte Jodsilber durch Bromsilber ersetzt wurde.

Im Jahre 1871 veröffentlichte der englische Arzt R. L. Maddox seine Versuche mit Bromsilber-Gelatineemulsion. Maddox ist also als Erfinder der modernen Bromsilber-Gelatinetrockenplatten anzusehen. Seine Verfahren ähneln den Kollodiumverfahren mit einem Überschuß von Silbernitrat, im Gegensatz zu unseren heutigen Emulsionsrezepten, die einen Überschuß von löslichem Alkalibromid vorschreiben. Diese Verbesserung wurde in den Jahren 1873/74 von Johnston angegeben. Vorher hatte King (1873) die Auswässerung der löslichen Salze aus den erstarrten Emulsionsnudeln vorgeschrieben.

Mit der Einführung der Trockenplatten stand der technischen Herstellung lichtempfindlicher Platten in größerem Umfange nichts mehr im Wege. Bereits 1873 wurden von Burgess die ersten Trockenplatten fabriziert und in den Handel gebracht. Diese Platten hatten zuerst die Empfindlichkeit nasser Kollodiumplatten. Zur Erreichung der hohen Empfindlichkeit der heutigen sogenannten Rapidplatten war noch die Entdeckung und Ausarbeitung des sogenannten Reifungsprozesses des Bromsilbers notwendig. Die Engländer Bennett und Monckhoven machten in den Jahren 1878/79 ihre grundlegenden Versuche über den Reifungsprozeß, und zwar erzielte Bennett die Reifung durch anhaltendes Erhitzen und Rühren (Digestion) der Emulsion, während Monckhoven die Ammoniakreifung erfand. Noch heute werden die Emulsionen in Siedeemulsionen (Bennett) und Ammoniakemulsionen (Monckhoven) ein-

gestellt. Um 1880 wurden von HENDERSON und EDER genaue Rezepte für beide Verfahren veröffentlicht.

Die Möglichkeit, Helligkeitsunterschiede von Farben mit der Schwarz-Weiß-Photographie naturgetreu wiederzugeben (Orthochromasie), wurde durch die Entdeckung H. W. VOGELS aus dem Jahre 1873 geschaffen. Bromsilber absorbiert nur blaues Licht und ist daher nur für blaues Licht empfindlich. VOGEL fand nun, daß Bromsilber bei Anfärbung mit gewissen Farbstoffen auch auf Licht anderer Farbe anspricht. Er machte seine Versuche am Bromsilberkollodium. Für die Bromsilber-Gelatineplatten fanden im Jahre 1882 ATTOUT und CLAYTON das Eosin als Sensibilisator für das Grüngelb. SCHUMANN entdeckte bald darauf im Zyanin einen Sensibilisator für Rot. VOGEL brachte im Jahre 1883 die ersten grün-gelb-rot sensibilisierten Bromsilber-Gelatinetrockenplatten unter der Bezeichnung „Azalinplatten" in den Handel. Das heute allgemein als Sensibilisator für das Gelb-Grün verwandte Erythrosin fand EDER 1884; A. MIETHE führte die Isocyanine, E. KÖNIG die Pinachromfarbstoffe (Orthochrom T.) ein (1903/04). Mit Hilfe dieser Farbstoffe ist es möglich, die Bromsilber-Gelatine für alle Farben des Spektrums empfindlich zu machen (Panchromatische Platten).

Des weiteren konnte sich auf Grund dieser Entdeckung die Farbenphotographie entwickeln, die im Dreifarbendruck- und im Farbrasterverfahren die wichtigsten technischen Verfahren besitzt.

In enger Verknüpfung mit dem Negativverfahren hat sich naturgemäß das Positivverfahren entwickelt.

Wie bereits erwähnt, war 1737 HELLOT der erste, welcher ein lichtempfindliches Papier beschrieb und dieses auch zum Kopieren von Schriftzügen benutzte. Es folgen dann die Versuche von WEDGWOOD und TALBOT, die 1839 Bromsilberpapier herstellten und die hohe Empfindlichkeit dieses Papieres dem Chlorsilberpapier gegenüber erkannten. Im Jahre 1850 gab EVRARD eine Vorschrift an, nach der Papier mit Eiweiß präpariert und durch Baden in Kochsalz- und Silbernitratlösung sensibilisiert wurde. Den günstigen Einfluß organischer Säuren, wie Weinsäure, Zitronensäure usw., auf die lichtempfindliche Schicht auf Papier fand zuerst HARDWICH (1856).

Für die Praxis der Photographie entwickelten sich aus diesen Anfängen zunächst die Albuminpapiere. Das Papier wird mit Eiweiß überzogen und dann durch Baden in Silberlösung sensibilisiert. Dann wurde durch WHARTON SIMPSON (1865) und E. OBERNETTER (1867/68) das Emulsionsverfahren eingeführt und das Albumin durch Kollodium ersetzt. Man erhielt mit diesen Methoden haltbare Papiere, die in den Handel gebracht werden konnten, und zwar unter der Bezeichnung Celloidin-Papiere und Aristopapiere (Chlorsilber-Gelatine). Beide Papiere enthalten mehr Silber, als ihrem Halogengehalt entspricht, sie werden daher ohne Entwicklungsprozeß als sogenannte Auskopierpapiere verarbeitet. In neuester Zeit werden die Auskopierpapiere mehr und mehr durch die Chlor- und Bromsilbergelatine-Entwicklungspapiere verdrängt, die eine schnellere Verarbeitung als die Auskopierpapiere (vor allem auch bei künstlichem Licht) ermöglichen. Die Entwicklungspapiere haben eine den heutigen photographischen Platten und Filmschichten sehr ähnlichen Überzug. Die Chlorsilberpapiere sind ungefähr 500—1000 mal unempfindlicher, die Bromsilberpapiere ungefähr 50 mal unempfindlicher als eine hochempfindliche Negativschicht.

Der Tonungsprozeß zum Verschönern der positiven Bilder hat ebenfalls eine lange Entwicklung durchgemacht. Das erste Tonungsverfahren war eine Art Schwefeltonung. BLANQUARD-EVRARD empfahl 1847 Natriumthiosulfat zur Tonung. 1851 fand VALICOURT, daß Bleiazetat violette Töne ergibt. 1850 er-

fand Le Gray die Goldtonung; er verwandte jedoch noch nicht das Chlorgold — dieses führte erst Humbert de Molard im Jahre 1851 ein. Ganz ähnlich war die Entwicklung der Tonungsverfahren mit Platinsalzen. Die ersten Versuche machte de Caranza (1856), aber erst I. Reynold (1886) und Lyonel Clark (1888) entwickelten die praktische Bedeutung der Platinsalze, als sie das Kaliumplatinchlorür anwandten.

Der Entwicklungsprozeß hat seine Anfänge um das Jahr 1860. In dieser Zeit wurde für das Kollodiumverfahren der Pyrogallolentwickler entdeckt. Es folgte im Jahre 1877 die Entdeckung der Eisenoxalatentwickler durch Carey Lea, dann der Hydrochinonentwickler (Abney, 1880) und der Brenzkatechinentwickler (Eder, 1880). Im Eikonogen (amidonaphtholsauren Natrium) entdeckte 1889 Andresen eine sehr wichtige Gruppe von Entwicklersubstanzen.

Im Fixierprozeß ist das Hyposulfit (Thiosulfat) zuerst von Talbot 1839 verwandt worden, während vorher Davy (1814) die Aufgabe, ein geeignetes Fixiermittel zu finden, nicht lösen konnte. Der Zusatz von saurem Alkalisulfit, wie er heute allgemein angewandt wird, wurde 1889 von Lainer empfohlen.

Wie aus vorstehendem Überblick ersichtlich, hat die Entwicklung der Empirie des photographischen Prozesses, wie wir ihn heute anwenden, bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts gedauert. Infolgedessen ist die Theorie, d. h. die Erklärung und Deutung der einzelnen Vorgänge vom Standpunkt der exakten Wissenschaften, noch verhältnismäßig jung. Mit die ältesten wissenschaftlichen Untersuchungen über den photographischen Prozeß sind wohl die Photographic Researches von F. Hurter und V. C. Driffield. Es folgen dann die Arbeiten von Eder sowie von Sheppard und Mees. Die letztgenannten Autoren beschäftigten sich hauptsächlich mit der Kinetik der Entwicklung. Die ersten mikroskopischen Betrachtungen an photographischen Schichten nahmen 1903 Bellach und Schaum vor. Theorien für die Entwicklung gaben schon sehr früh Abegg (1899) und Ostwald. Sehr große Fortschritte sind in den letzten 10 Jahren gemacht worden. Die Arbeiten des Kodak-Laboratoriums (Sheppard, Wightman, Trivelli, Loveland) sowie die von Eggert und Noddack und ihrer Schule, von Lumière und Seyewetz, von Svedberg haben die theoretischen Anschauungen über den photographischen Prozeß gefördert. Sie stehen z. T. in engem Zusammenhang mit der Entwicklung der Quantentheorie und mit ihrer Anwendung auf photochemische Prozesse.

II. Die Theorie des Negativverfahrens mit Bromsilbergelatine.

A. Die Struktur der Bromsilbergelatineschichten.

a) Die Zusammensetzung der Schicht.

1. Prinzip der Emulsionsherstellung. Die Darstellung der Halogensilberemulsionen geschieht im Prinzip folgendermaßen: In einem heizbaren Gefäß wird die Gelatine mit Alkalihalogeniden in Wasser gelöst. In dieses Gemisch wird unter Rühren Silbernitratlösung eingetragen, so daß sich Halogensilber bildet:

$$KBr\,(Cl, J) + AgNO_3 = AgBr\,(Cl, J) + KNO_3.$$

Das Alkalihalogenid ist dem Silbernitrat gegenüber immer stöchiometrisch im Überschuß. Nach der Fällung wird die Emulsion noch eine Zeitlang gerührt (digeriert) und dann erstarren gelassen. Die bei dem Umsatz gebildeten Nitrate werden mehr oder weniger — je nach Vorschrift — durch Wässern der Emulsionsnudeln entfernt[1].

[1] Näheres über die Technik der Emulsionierung vgl. dieses Handbuch, Bd. 4.

Für die Kenntnis der Zusammensetzung der Schicht kommen zwei Faktoren in Betracht: Der Gehalt an Halogensilber, und zwar sowohl der Gesamtgehalt wie auch die einzelnen Halogensilbermengen (AgBr, AgJ, AgCl; jede technische Emulsion enthält außer dem Bromsilber noch Jodsilber, manche auch noch Chlorsilber); zweitens der Gelatinegehalt. Der Wasser- und Nitratgehalt der Schicht sind von untergeordneter Bedeutung.

2. Analysenmethoden. Die Analysenmethoden, die zur Ermittlung des Halogensilbers der Schicht ausgearbeitet worden sind, können in 3 Gruppen eingeteilt werden.

1. Gravimetrische Methoden.
2. Titrationsmethoden.
3. Elektrometrische Titrationsmethoden.

Die ältesten Methoden sind die gravimetrischen. TAPPEN (*1*) und REKASCHOW bedienten sich bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung photographischer Schichten des folgenden Verfahrens:

Von 200 qcm Plattenfläche wurde die Emulsion abgeschabt und gewogen, darauf getrocknet (3 Stunden bei 105°) und alsdann in 100 ccm Wasser und 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. = 1.4) bei 70—80° C so lange erwärmt, bis alle Gelatine zerstört war und das Halogensilber sich abgesetzt hatte. Der Niederschlag wurde im GOOCH-Tiegel filtriert, getrocknet und gewogen.

Dies dürfte das nächstliegende Verfahren sein, aber infolge der vielen Wägungen auch das zeitraubendste.

In viel größerem Umfange, als es bei den gravimetrischen Verfahren möglich ist, lassen sich die maßanalytischen Verfahren variieren.

Bei den frühesten Methoden wird zunächst das Halogensilber der dem Flächeninhalt nach genau abgemessenen Schicht durch ein Reduktionsmittel in metallisches Silber übergeführt. Dieses Silber wird in Salpetersäure gelöst und nach VOLHARD mit Rhodanammonium titriert. Als Reduktionsmittel kann bei Papieren ein photographischer Entwickler dienen. Bei den schwerer zu durchdringenden dickeren Negativschichten muß der schwächere Entwickler durch ein stärkeres Reduktionsmittel ersetzt werden, wie z. B. nach E. LEHMANN (*2*) und K. KIESER (*5*), durch 5proz. schwach ätzalkalische Hydroxylaminchlorhydratlösung.

Die Reduktion des Halogensilbers zu metallischem Silber wird umgangen, wenn das Halogensilber durch Thiosulfat als Komplexion in Lösung gebracht wird. In dieser Lösung kann das Silber durch Schwefelnatrium nach einer Füllungs- bzw. Tüpfelmethode maßanalytisch bestimmt werden: Das Halogensilber wird in 15proz. Thiosulfatlösung ausfixiert und in der Fixiernatronlösung mit Schwefelnatriumlösung von bekanntem Gehalt titriert. Dabei fällt das Silber als Silbersulfid aus. Ist alles Silber als Sulfid gefällt, so gibt ein Tropfen Reaktionsflüssigkeit mit einem Tropfen Bleilösung auf Filtrierpapier einen braunen Fleck.

Die beschriebenen Titrationsmethoden ergeben nach einer Untersuchung von E. LEHMANN (*4*) u. H. BOHMES keine völlig befriedigenden Resultate.

Das in jeder Hinsicht beste Titrationsverfahren hat sich mit Hilfe des Kaliumzyanids als Halogensilberlösungsmittel ergeben und ist von J. EGGERT (*1*, *2*; s. auch W. MEIDINGER (*21*)) begründet worden. Das Verfahren arbeitet in gewisser Hinsicht analog der LIEBIGschen Methode, bei der zu einer Zyankaliumlösung von bekanntem Gehalt die zu untersuchende Silbersalzlösung fließt. Schon LEHMANN (*4*) u. H. BOHMES hatten diese Methode zur Analyse photographischer Präparate herangezogen, fanden jedoch stark schwankende Resultate infolge von zwei Einflüssen: erstens löst sich das beim Einlauf der Zyankaliumlösung ausfallende Zyansilber nur langsam im Zyankalium auf und verzögert so die

Titration beträchtlich, zweitens wird durch diese Verzögerung die Zyankaliumlösung zu lange der Kohlensäure der Luft ausgesetzt; dadurch wird die Zyankaliumlösung teilweise zersetzt und es entstehen Fehlresultate.

Diese beiden Nachteile der Liebigschen Methode werden bei dem Verfahren von Eggert dadurch aufgehoben, daß man in ammoniakalischer Lösung arbeitet. Auf diese Weise wird erstens das Ausfallen des Silberzyanids, welches in Ammoniak leicht löslich ist, verhindert, und zweitens kann die Kohlensäure der Luft infolge der Gegenwart von Ammoniak das Kaliumzyanid nicht mehr merklich zersetzen und das Analysenergebnis fälschen. Der Endpunkt der Titration kann allerdings nach dem Zusatz des Ammoniaks nicht mehr in der Weise der Liebigschen Methode erkannt werden; im Kunstgriff der Verwendung eines neuen Indikators, der den Endpunkt der Titration in ammoniakalischer Lösung exakt anzeigt, liegt der Schwerpunkt des Verfahrens von Eggert.

Wird nämlich dem Reaktionsgemisch Jodkalium zugesetzt, so ist, wie Eggert bei Ausarbeitung eines zyanometrischen Verfahrens (zu anderen als zu photographischen Zwecken) fand, der Endpunkt der Titration durch ausfallendes Jodsilber erkennbar, weil Jodsilber in Ammoniak unlöslich ist. Da jedoch Jodsilber in Zyankalium löslich ist, darf der Zusatz des Jodkaliums nicht zu klein sein. Als Optimum wurde 0,1—1% KJ der Titrationsflüssigkeit gefunden. Unter diesen Verhältnissen wird der Endpunkt der Reaktion

$$Ag' + 2CN' = [Ag(CN)_2]'$$

auch in ammoniakalischer Lösung scharf erkennbar.

Der Gang der Titration ist also in großen Zügen folgender: Das abgewogene Material (bei Platten und Filmen wird die Oberfläche genau ausgemessen) wird unverändert in einen Titrierkolben gebracht und die Schicht mit möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst. Darauf läßt man gestellte Zyankaliumlösung (ca. n/10 KCN) im Überfluß zufließen. Das Halogensilber der Schicht wird sofort aufgelöst. Nach Zusatz von 2 ccm Indikatorflüssigkeit (1,5 g KJ in 100 ccm NH_3 20 proz.) auf ca. 100 ccm Titrierflüssigkeit wird mit gestellter $AgNO_3$-Lösung (zweckmäßig ebenfalls n/10 $AgNO_3$) das überschüssige Zyankalium zurücktitriert bis zum Auftreten der Jodsilbertrübung.

Das Verfahren eignet sich für alle Schichten: sowohl für Platten und Filme als auch für Papiere. Daß es exakt und unabhängig von Bromion und Gelatine (denn solche ist stets in der Titrierflüssigkeit zugegen und könnte das Ausfällen des AgJ mehr oder weniger verhindern) arbeitet, zeigt die folgende Zusammenstellung:

Unabhängigkeit der exakten Arbeitsweise des Silberbestimmungsverfahrens von J. Eggert von verschiedenen Versuchsbedingungen.

Versuchsbedingungen	ccm Ag'	ccm CN'	ccm Ag / ccm (CN)'
Liebig	23,65	44,30	1 : 1,87
Methode Eggert (Lösung ca. 0,5proz. an KJ und 0,5proz. an NH_3	10,90	20,30	1 : 1,86
Dasselbe, aber Lösung außerdem ca. 1proz. an Gelatine	13,85	25,87	1 : 1,87
Dasselbe ohne NH_3	10,89	20,00	1 : 1,84
Dasselbe mit NH_3-Überschuß	—	0,10	1 : 1,86
13,5 ccm Ag' + NH_3 + Gel + Br'	13,15	—	—
Dazu 26,00 ccm (CN)'	—	26,00	—
Zurücktitriert mit	0,80	—	—
Im Ganzen also	13,95	26,00	1 : 1,865

Weitere Daten beweisen die Übereinstimmung der Resultate des zyanometrischen Verfahrens mit denen der gravimetrischen Analyse:

Analysenobjekt	Zyanometrisches Titrationsverfahren von [illegible]	Gravimetrische Analyse
Emulsionsnudeln einer Porträtplattenemulsion	0,25 mg Ag/qcm	0,23 mg Ag/qcm
Porträtplatte	1,20 mg Ag/qcm 24,5% Ag i. d. Schicht	1,15 mg Ag/qcm 23,0% Ag i. d. Schicht
Diapositivplatte	0,55 mg Ag/qcm 15,3% Ag i. d. Schicht	0,56 mg Ag/qcm 15,0% Ag i. d. Schicht
Doppelseitig begossener Röntgenfilm	1,63 mg Ag/qcm 26,5% Ag i. d. Schicht	1,66 mg Ag/qcm 27,0% Ag i. d. Schicht

Über die Anwendunig der Methode zur Bestimmung des Silbers in gebrauchten Fixierlösungen vgl. den Abschnitt Fixlerprozeß.

Mit den gewöhnlichen chemischen Analysenmethoden ist es schwierig, die einzelnen Halogensilberkomponenten (also das AgBr und AgJ, evtl. AgCl) zu trennen bzw. einzeln quantitativ zu bestimmen. Dies ist jedoch (s. E. MÜLLER [2, 3]) mit der in neuerer Zeit ausgearbeiteten elektrometrischen Maßanalyse möglich. Sie beruht auf folgendem Prinzip: Wird eine Elektrolytlösung gegen eine Kalomelelektrode mittels eines elektrolytischen Stromschlüssels (eines Hebers, der mit einer elektrolytischen Lösung gefüllt ist und in die zu verbindenden Gefäße taucht) geschaltet, so entsteht ein galvanisches Element. Die Spannung dieses Elements ist abhängig von der Konzentration und der Art der Ionen der Elektrolytlösung. Wird nun diese Lösung derart verändert, daß eine Ionenart nach der anderen sukzessive verschwindet, so ändert sich die Spannung des Elements, und zwar sprunghaft immer nach dem Verschwinden einer Ionenart. Verfolgt man die Spannung des Elements messend, so kann man an den sprungartigen Veränderungen der Spannung des Elements das Verschwinden einer Ionenart erkennen. Hat man außerdem ein Kriterium für die Ionenmengen, die zwischen den einzelnen Spannungssprüngen verschwinden, so ist die quantitative Ermittelung der einzelnen Ionenarten möglich.

Auf den Fall der Analyse der Silberhalogenide übertragen, ergeben sich folgende Verhältnisse: Die Silberhalogenide werden zunächst in einem Überschuß von Zyankalium, worin bekanntlich alle (AgJ, AgBr, AgCl, AgCNS) löslich sind, gelöst. Hierbei spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$AgBr\,(J, Cl, CNS) + 2\,CN' = [Ag(CN)_2]' + Br'\,(J', Cl', CNS').$$

In der Lösung sind also hauptsächlich folgende Ionen:

$$Br', J', Cl', CNS'\,[Ag(CN)_2]' \text{ u. } CN' \text{ (vom KCN-Überschuß).}$$

Darauf wird das Gefäß mit dieser Silberlösung gegen eine Kalomelelektrode geschaltet, so daß ein Element entsteht. Dieses Element wird zwecks Bestimmung seiner elektromotorischen Kraft einer anderen elektromotorischen Kraft (Akkumulator, Schaltung s. u.) entgegengeschaltet. Nun läßt man zu der Silberlösung aus einer Bürette gestellte Silbernitratlösung tropfen. Dadurch werden folgende nacheinander verlaufende Reaktionen hervorgerufen:

$$1.\quad 2\,CN' + Ag^{\cdot} = Ag(CN)_2'.$$

Das überschüssige CN'-Ion wird komplex zu $[Ag(CN)_2]'$-Ion gebunden. Nach Verschwinden der CN'-Ionen erster Sprung in der Spannungsveränderung des Elements.

$$2.\quad J' + Ag^{\cdot} = AgJ.$$

Als am schwersten lösliches Silberhalogen fällt zunächst Jodsilber aus. Nach Ablauf der Reaktion zweiter Sprung in der EMK der Kette.

3a. bis d. $Br'(Cl', CNS', CN') + Ag' = AgBr (AgCl, AgCNS, AgCN)$.

Das Verschwinden dieser 4 Ionenarten wird durch einen Sprung in der EMK der Kette angezeigt.

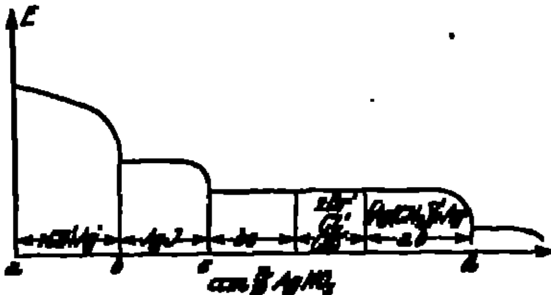


Abb. 1. Schematische Darstellung einer potentiometrischen Titration.

Aus der Anzahl der zwischen zwei EMK-Sprüngen verbrauchten ccm n/10 Silbernitratlösung lassen sich die Anteile der einzelnen Halogenionen im Halogensilbergemisch ermitteln.

Zeichnet man die Spannung des Elements in Abhängigkeit von den verbrauchten ccm n/10 $AgNO_3$-Lösung, so ergibt sich folgendes Diagramm (Abb. 1):

Die Strecken auf der Abszisse haben offenbar folgende Bedeutung:

ab = Reaktion 1 = $^1/_2$ überschüssiges Zyan.

bc = Reaktion 2 = J'.

cd = Reaktion 3a bis d = (Br + Cl + CNS)

+ $[Ag(CN)_2]'$ vom Lösen des J', Br', Cl', CNS'.

also, da $[Ag(CN)_2]_J' = J'$; $[Ag(CN)_2]_{Br}' = Br'$ usw.

$cd = J' + 2(Br', Cl', CNS') + {}^1/_2$ überschüssiges Zyan

$cd = bc + 2(Br', Cl', CNS') + ab$.

Man erhält also zur Auswertung der Analyse folgende Beziehungen

$$J' = bc$$

$$(Br' + Cl' + CNS) = \frac{cd - ab - bc}{2}.$$

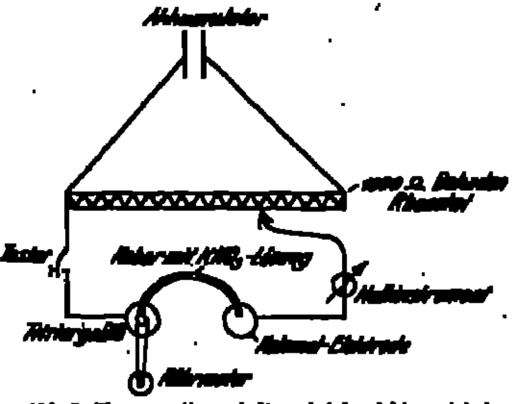


Abb. 2. Kompensationsschaltung bei der elektrometrischen Silberanalyse.

Ist Br' neben Cl' und CNS' vorhanden, so kann nur die Summe aller Halogene bestimmt werden. In den meisten Fällen braucht man jedoch nur Br' neben J' zu ermitteln, eine Aufgabe, die sich nach dem obigen leicht lösen läßt.

Zur Messung der Spannung der Kette bedient man sich der POGGENDORFFschen Kompensationsmethode. Während der Titration muß die Titrierlösung ständig gerührt werden. Eine schematische Skizze der Einrichtung zeigt Abb. 2.

Wie weit die Gegenwart von Gelatine die Ergebnisse beeinflußt, ist untersucht worden. Es zeigte sich, daß 0,7 g Gelatine in 100 ccm Titrierflüssigkeit den zweiten Spannungsabfall nicht mehr erkennen lassen. Derartige Mengen kommen im allgemeinen jedoch für die Praxis der Emulsionsanalyse nicht in Betracht bzw. lassen sich leicht vermeiden.

Um ein Bild von der Arbeitsweise des Verfahrens zu geben, sind in der folgenden Zusammenstellung die Daten einer Titration zusammengestellt. Die in der zweiten Spalte angegebenen kompensierenden Ohm sind der Spannung des Elements proportional. In der 3. Spalte ist die Veränderung der EMK pro 0,04 ccm zugesetzter n/10 $AgNO_3$-Lösung angegeben; wo diese also ein Maximum aufweist, liegt ein Sprung in der EMK-Veränderung bzw. liegt der Endpunkt einer Teilreaktion.

$\left.\begin{matrix}0{,}1124 \text{ g AgBr}\\ 0{,}0889 \text{ g AgJ}\end{matrix}\right\}$ gelöst in 30 ccm ca. n/10 KCN-Lösung + 20 ccm H_2O.

$AgNO_3$ ccm	Komp. Ohm	$\frac{\Delta Ag}{\Delta \Omega}$	$AgNO_3$ ccm	Komp. Ohm	$\frac{\Delta Ag}{\Delta \Omega}$
0	255		8,55	0	
4	200		8,60	−5	
4,50	160		10,00	+21	
4,54	150	225	17,00	42	
4,58	138	200	19,80	52	
4,62	120	450 Max.	19,84	55	
4,66	110	225	19,88	69	121
4,70	107	75	19,92	98	222
5,00	103		19,96	119	520
8,00	79		20,00	143	600 Max.
8,30	67		20,04	164	275
8,34	60	170			
8,38	52	200			
8,42	35	425			
8,46	17	450 Max			
8,50	8	225			

	Maximum				
	0–1	1–2	0–3	AgJ	AgBr
s. Abb. 1	*ab*	*bc*	*ad*	*bc*	$\frac{ad - ab - bc}{2}$
ccm $AgNO_3$	4,60	3,84	20,54	3,84	6,05

3,84 ccm n/10 $AgNO_3$ ~ 0,0893 g AgJ
Einwaage 0,0889 g AgJ
$\Delta = + 0{,}0004$ g = 5‰ Fehler

6,05 ccm n/10 $AgNO_3$ ~ 0,1126 g AgBr
Einwaage 0,1124 g AgBr
$\Delta = + 0{,}0002$ g = 2‰ Fehler.

3. Daten über die Zusammensetzung der Schichten. Im folgenden werden in Form einiger Zusammenstellungen Daten betreffs Zusammensetzung photographischer Schichten mitgeteilt (nach TAFFIN [1] u. BEKASCHOW):

Tabelle 1. Zusammensetzung verschiedener photographischer Schichten.

Fabrikat	Emulsion mg/qcm	AgBr mg/qcm	AgBr %	Gelatine %	Wassergehalt %
Französisches Fabrikat	4,37	1,85	46,0	54,0	7,8
Englisches Fabrikat I	4,25	1,63	41,4	58,6	8,3
Dasselbe	4,41	1,60	41,9	58,1	8,7
Dasselbe	4,77	1,80	41,6	58,4	9,5
Englisches Fabrikat II	5,37	2,13	43,2	56,8	8,3

Fortsetzung der Tabelle 1.

Fabrikat	Emulsion mg/qcm	AgBr mg/qcm	AgBr %	Gelatine %	Wassergehalt %
Deutsches Fabrikat I	4,64	1,78	40,5	59,5	8,7
Dasselbe II	4,23	1,68	40,2	59,8	8,7
Österreichisches Fabrikat I . . .	6,27	2,61	42,4	56,6	8,0
Dasselbe II	5,12	2,04	42,9	57,1	6,9
Dasselbe III	3,46	1,14	36,4	63,6	9,6

Tabelle 2. Schichtdicken unentwickelter Negativschichten von K. Schaum (9), gemessen mit dem Abbeschen Dickenmesser.

Dispositivplatte	0,0188 mm
Extra-Rapid-Platte	0,0245 mm
Platte mit Unterguß (Agfa Isolar) . . .	0,0467 mm
Momentplatte (Schleussner)	0,0196 mm

Tabelle 3 [nach W. Meidinger (1)] für die Kornzahl/qcm, mittlere Kornmasse, Kornabstand usw. einiger Emulsionen.
(Vgl. auch Tabelle 164, S. 265 [Lippmann-Emulsion] u. Tabelle 13, S. 35.)

	Höchstempfindliche Portrait-Emuls. Agfa Spezial	Unempfindliche photomechanische Emuls. Agfa Reproduktion	Sehr unempfindliche, ungereifte Emuls.
Kornzahl/qcm	$3{,}5 \cdot 10^{8}$	$1{,}0 \cdot 10^{9}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$
AgBr mg/qcm	2,1	1,25	1,45
Mittlere Kornmasse g	$6{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	$8{,}9 \cdot 10^{-14}$
Radius des als Kugel gedachten Korns cm	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
AgBr in der Schicht %	84	43	43
Mittlerer Kornabstand in cm	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}35 \cdot 10^{-4}$	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$

Spez. Gew. von Gelatine = 1,3; von AgBr 6,3.

Einige neuere Untersuchungsergebnisse Eggerts (20) über Schichten für die verschiedenen Spezialzwecke der Photographie enthält die folgende Tabelle:

Tabelle 4. Etliche Daten über verschiedene photographische Schichten.

Fabrikat	Schichtdicke mm	AgBr/qm	AgJ %
Gewöhnliche Trockenplatten (hochempfindlich)	0,018—0,032	16—18 g auch 22 g	ca. 3%
Photomechanische Platten	ca. 0,016	ca. 9 g	
Dispositiv-Platten	ca. 0,014	ca. 9 g	
Kino-Negativfilm	0,020	14 g	ca. 3%
Kino-Positivfilm	0,015	7—8 g	
Planfilm	0,03	ca. 14 g	ca. 3%

In der im Durchschnitt also ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mm dicken Schicht einer normalen Handelsplatte sind ca. 20—40 Kornschichten übereinander gelagert.

Die Deckkraft und damit in gewisser Hinsicht die Güte verschiedener Emulsionen ist nicht nach der Silbermenge auf der Schichtflächeneinheit zu beurteilen. Sie hängt in weitem Maße von den Emulsionseigenschaften ab. Vgl. den Abschnitt II, 7, Nr. 29, S. 76 über „Die Deckkraft des entwickelten Silbers".

b) Der Reifungsprozeß.

Bei der Herstellung der Halogensilberemulsionen, also beim Zusatz der Silbernitratlösung zur Halogen-Gelatine-Lösung, fällt das Halogensilber, wie eine mikroskopische Betrachtung zeigt, zunächst in sehr feiner Verteilung aus. Die einzelnen Halogensilberteilchen können unter gewissen Umständen sogar submikroskopisch sein. In der Aufsicht ist eine solche Emulsion gelblich-weiß, in der Durchsicht — z. B. in einer dünnen Schicht auf einer Glasplatte — rötlich. Bei längerer Digestion, d. h. bei längerem Rühren oder auch Stehenlassen der Emulsion bei erhöhter Temperatur, nimmt die Größe der Halogensilberteilchen zu; unter dem Mikroskop erkennt man dann bei genügend langer Digestion, deren Dauer und Temperatur je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden sein kann, das Halogensilber in wohlausgebildeten Kristallen. Man spricht dann von Halogensilberkörnern, bei Negativemulsionen von Bromsilberkristallen bzw. von **Bromsilberkörnern**. Die Farbe der Emulsionen in der Aufsicht geht dabei von Gelblichweiß nach Gelb über; in der Durchsicht schlägt die Farbe von Rot nach Blau um. Der Vorgang der Digestion der Emulsion wird **Reifungsprozeß** genannt. Photographisch wirkt sich der Reifungsprozeß in einer wesentlichen Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der Emulsion aus.

4. Vorreife und Nachreife. Man unterscheidet (vgl. z. B. H. Schmidt [*1*]) mehrere Reifungsstadien; im wesentlichen zwei:

1. Die Vorreife.
2. Die Nachreife.

Die Nachreife kann noch in thermische Nachreife, Alkoholnachreifung und schließlich Lagernachreifung eingeteilt werden.

Unter **Vorreife** versteht man den Digestionsprozeß nach dem Fällen der Emulsion. Hierbei tritt meist eine starke Kornvergröberung auf. Die Empfindlichkeit der Emulsion wächst stark.

Läßt man nach beendeter Vorreife die Emulsion erstarren und wässert die Emulsionsnudeln aus, so kann durch nochmaliges Aufschmelzen und Digerieren der Emulsion eine weitere zum Teil erhebliche Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden[1]. Das Kennzeichen dieser zweiten Digestion oder **Nachreife** ist eine weitgehende Konstanz der Korngröße im Gegensatz zur Vorreife, wo die Korngröße ständig wächst. Die beschriebene Art der Nachreife, die im allgemeinen angewandt wird, heißt auch **thermische Nachreife**.

Die Wirkung der thermischen Nachreife kann auch auf andere Weise erreicht werden, indem die gewaschenen Emulsionsnudeln in Alkohol gelegt werden. Während die thermische Nachreife in Zeiträumen von Stunden beendet ist, dauert die alkoholische Nachreife bis zu 2—3 Monaten.

Schließlich tritt auch beim Lagern der Trockenplatten usw. eine mehr oder weniger große Steigerung der Empfindlichkeit auf. Diese Erscheinung wird mit **Lagernachreifung** bezeichnet.

Die Reifungsgeschwindigkeit ist abhängig von vielen Faktoren. Vor allem sind die Fällungsbedingungen, die bei der Entstehung des Halogensilbers herrschten, von ausschlaggebender Bedeutung für den später durch Vor- und Nachreife zu erzielenden Reifungsgrad.

Eine Vorschrift zur Herstellung einer Emulsion, an der die Kornvergröberung durch die Vorreife gut studiert werden kann, gibt Lüppo-Cramer (*17*, 3).

---

[1] Eine Nachreife ist zur Erzielung höchster Empfindlichkeiten nicht unbedingt notwendig. Ihre Anwendung wird durch das Emulsionierungsrezept bzw. durch die Fällungsbedingungen des AgBr bedingt.

Es werden in 300 ccm 10proz. Gelatinelösung, die 4,5 g Bromkalium enthält, 300 ccm Silbernitratlösung, enthaltend 6 g Silbernitrat, rasch eingegossen. Beide Lösungen werden vor dem Zusammenmischen auf 35° C erwärmt. Man erhält nach dieser Vorschrift eine Emulsion nach der Art der LIPPMANN-Emulsionen, also eine Emulsion von fast submikroskopischer Korngröße. Die Reifungsvorgänge können an einer solchen Emulsion ohne besondere optische Hilfsmittel verfolgt werden, indem man die Farbe der Emulsion in der Aufsicht und Durchsicht beobachtet (s. oben).

Von den verschiedenen **Fällungsbedingungen** ist zunächst die **Art und Weise des Mischens** der Silbernitratlösung und der Halogensalzlösung zu erwähnen.

Ein schnelles Eingießen der Silberlösung hat meist eine sehr stabile Emulsion zur Folge, die eine viel längere Reifungsdigestion verträgt ohne zu schleiern, als eine Emulsion, bei der die Silbernitratlösung langsam in die Alkalihalogensalzlösung eingelaufen ist. LÜPPO-CRAMER gibt z. B. an, daß von zwei gleichartig angesetzten Emulsionen die eine, bei der die Silbernitratlösung schnell eingegossen war, eine $2^1/_2$—3stündige Erhitzung auf 65° C vertrug, ohne zu schleiern, während die andere, bei der das Silbersalz langsam in $^1/_2$ Stunde zugelaufen war, bei gleicher Digestion tiefschwarz verschleierte.

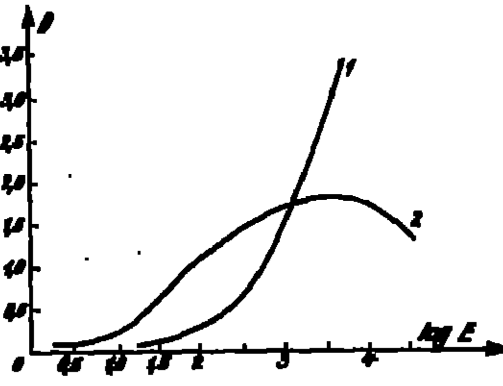


Abb. 3. Schwärzungskurven bei Silbereinlauf (2) und Silberzuguß (1).

Die **Auswirkung der Art des Silbereintrags auf die Gradation** der Emulsion zeigt das Diagramm nach LÜPPO-CRAMER (*17*, 591) in Abb. 3.

Ein weiterer sehr wichtiger Faktor für die Fällungsbedingungen ist die **Gelatinekonzentration**.

Durch hohe Gelatinekonzentration wird ein hoher Dispersitätsgrad des Halogensilbers erzielt. Durch Reifung des in großer Gelatinekonzentration gefällten Bromsilbers kann wohl eine nicht unwesentliche Kornvergrößerung und Empfindlichkeitserhöhung erreicht werden, doch nicht in dem für hochempfindliche Emulsionen notwendigen Grade.

Die Reifung selbst kann auf verschiedene Weise beeinflußt werden. Zunächst spielt die **Temperatur** eine wichtige Rolle. Bei Temperaturerhöhung wächst die Reifungsgeschwindigkeit, und zwar im allgemeinen bei 10° C Erhöhung um mehr als das Doppelte. Eine allgemein gültige Abhängigkeit der Reifungsgeschwindigkeit ließ sich bisher nicht feststellen.

Auf **chemischem Wege** kann die **Reifung** durch zwei Klassen von Körpern beschleunigt werden:

1. durch bromsilberlösende Stoffe,
2. durch OH'-Ionen abspaltende Körper.

Eine Verbindung, der beide Eigenschaften zukommen, ist Ammoniak. Es spielt darum in der Emulsionsbereitung bzw. für den Reifeprozeß eine besonders wichtige Rolle. Man unterscheidet

Ammoniakemulsionen und

Siedeemulsionen,

je nachdem die Emulsion mit oder ohne Ammoniak hergestellt wurde. Die beiden Emulsionsarten verhalten sich in vielen Punkten prinzipiell verschieden. Bei

den Ammoniakemulsionen wird das Silbernitrat vor dem Einlauf durch Zusatz von Ammoniak in Silberoxydammoniak ($[Ag(NH_3)_2]OH$) übergeführt.

Sehr anschaulich ist die reifende kornvergröbernde Wirkung des Ammoniaks bei der Ammoniakdampfreifung: Werden fertige Trockenplatten über flache Schalen, die mit konzentriertem Ammoniak gefüllt sind, gelegt, so kann im Verlauf von einigen Stunden beobachtet werden, wie sich die Bromsilberkörner vergrößern. Wird statt des konzentrierten Ammoniaks verdünnter verwendet, so wachsen die Körner (besonders die von feinkörnigen Platten) zu eisblumenartigen Gebilden. Siehe die Abb. 1—5 bei Lüppo-Cramer (*17*, 5 u. 6).

Außer dem Ammoniak ist noch das *Bromkalium als bromsilberlösendes und daher reifungbeschleunigendes Mittel* gebräuchlich. Von zwei sonst gleichartig angesetzten Emulsionen, die aber verschiedenen Bromkaliumüberschuß haben, ist die an Bromkalium reichere grobkörniger; allerdings braucht in diesem Fall die grobkörnigere nicht auch die empfindlichere zu sein.

Die reifungbefördernde Wirkung der OH-Ionen ist nicht durch sichtbare Kornveränderungen, sondern nur durch die Empfindlichkeitssteigerung der Emulsion zu konstatieren. Die OH-Ionen können sowohl die Nachreifung begünstigen, als auch die Empfindlichkeit einer fertigen Emulsion erhöhen, nach W. Meidinger (*1*, 105) z. B. bei einer Platte, die in n/1000 bis n/10000 NaOH-Lösung gebadet ist. Die im vorstehenden erwähnten Reifungsmittel haben vor allem für die Vorreife Bedeutung; die Nachreife wird im allgemeinen nur durch Temperatur und Dauer der Digestion reguliert.

Faßt man die beschriebenen Tatsachen über den Reifungsprozeß zusammen, so ergibt sich, daß die Reifung bzw. Empfindlichkeitssteigerung des Halogensilbers

a) durch eine Kornvergröberung,

b) durch andere Effekte

zustande kommt. Die Korngröße ist also nicht allein ein Kriterium der Empfindlichkeit des Kornes oder anders ausgedrückt: Von zwei auf verschiedenen Wegen hergestellten Emulsionen *kann* die gröberkörnige empfindlicher sein als die feinerkörnige, aber sie *muß* es nicht sein. Die empfindlichere, feinerkörnige Emulsion kann z. B. sehr leicht mit Hilfe der Nachreife erzielt werden, bei der ja, wie erwähnt, die Korngröße im wesentlichen unverändert bleibt, die Empfindlichkeit jedoch erheblich wächst.

5. Physikalische und chemische Reifung. — Gelatine. War bisher der *Reifprozeß* eingeteilt in verschiedene Reifungsarten entsprechend den Ausführungsbedingungen für die Reifung, so kann jetzt der Reifprozeß nach anderen Gesichtspunkten gegliedert werden, und zwar entsprechend *den Wirkungen der einzelnen Reifprozesse am Halogensilber*. Von diesem Standpunkt aus wird unterschieden zwischen einer

a) physikalischen Reifung,

b) chemischen Reifung.

Zur *physikalischen Reifung* muß offenbar zunächst die Kornvergrößerung gerechnet werden. Es ist hier zunächst auf die Schutzwirkung der Gelatine im kolloidchemischen Sinne hinzuweisen, durch die ja überhaupt erst der Emulsionierungsprozeß als solcher ausführbar ist. Die Gelatine verhindert das Ausflocken des Halogensilbers und läßt nur ein langsames Anlagern der AgBr-Kolloidteilchen aneinander im Kristallgitter zu. Hierdurch wird erst die Möglichkeit zur physikalischen Reifung, zur „Züchtung" der Bromsilberkörner bzw. -kristalle gegeben. Die Schutzwirkung der Gelatine geht aber noch wesentlich weiter: Sie bedingt auch die Entwickelbarkeit des Bromsilbers; denn (man sehe etwa bei M. Andresen [*2*], A. Lottermoser [*1*, 21] und W. D. Bancroft [*1*]) bindemittelfreies

Bromsilber wird belichtet oder nichtbelichtet vom Entwickler gleich schnell reduziert.

Die Kornvergrößerung ist mit Hilfe des OSTWALDschen Prinzips erklärt worden: In der dauernd mit AgBr gesättigten Halogensilber-Gelatine-Lösung scheidet sich das AgBr vornehmlich an den großen Körnern aus, während die kleinen Bromsilberkörner das Bromsilber für die Lösung nachliefern. Es wachsen also die großen Körner auf Kosten der kleineren. Diese Art der Reifung ist als „OSTWALD-Reifung" bezeichnet worden. Die für die OSTWALD-Reifung gegebene Deutung gibt zugleich eine Erklärung für die reifungbeschleunigende Wirkung Bromsilber lösender Agenzien.

Auch die Nachreife kann unter die Gruppe „physikalische Reifung" fallen, wenn man folgendes bedenkt: durch den Nachreifungsprozeß können sehr verschiedene Wirkungen erzielt werden, indem nichts am Chemismus der Emulsionierung geändert wird, sondern nur die bereits fertig ausgebildeten Körner noch einmal einer thermischen Behandlung unterzogen werden.

H. SCHMIDT (*1*) hat auf den Nachreifungsprozeß die Vorstellungen und Theorien, die von FAJANS[1] in die Theorie des photographischen Prozesses eingeführt worden sind, angewandt und sehr einleuchtende Deutungen für die Vorgänge beim Nachreifungsprozeß gegeben.

Die Halogensilberkörner sind, wie im Abschnitt „Der Kristallcharakter der Bromsilberkörner" näher dargelegt wird, Kristalle. Die Kristallgitter bestehen aus den positiven Ag-Ionen und den negativen Halogenionen. Die Ionen werden durch die Gitterkräfte im Kristall zusammengehalten. Die Gitterkräfte sind abhängig von der Art des Gitters; sie sind wesentlich verschieden im AgCl-Gitter, im AgBr-Gitter und im AgJ-Gitter. Im AgCl-Gitter liegt nach FAJANS heteropolare, beim AgBr-Gitter eine Übergangsstufe von heteropolarer nach homöopolarer und im AgJ-Gitter nur noch homöopolare Bindung im Gitter vor. Die Verschiedenheit der Bindungen wird durch Deformation der Elektronenhüllen der Ionen bewirkt. Nach SCHMIDT können nun die Gitterkräfte auch auf die Adsorptionskräfte der Halogensilberkörner wirken. Daß andererseits diese Adsorptionskräfte von der Größe der Körner abhängen, und zwar derart, daß die kleinen Körner mit ihrer relativ zu den größeren Körnern größeren Oberfläche stärkere Adsorptionskräfte besitzen, dürfte einleuchtend sein. Durch diese also von Korngröße und Gitter abhängigen Adsorptionskräfte werden am Korn bei seiner Entstehung und bei der Vorreifung, bei der in der Praxis (s. S. 4) stets Bromionen im Überschuß vorhanden sind, Bromionen angelagert. Es ist gut vorstellbar, daß diese adsorbierten Ionen das Korn vor Einwirkungen schützen. Andererseits ist dann auch die Wirkungsweise der Nachdigestion klar, wenn man annimmt, daß durch die Nachreife eine Abspaltung adsorbierter Bromionen bewirkt wird. Daß eine Abspaltung von Bromionen tatsächlich stattfindet, wird einleuchtend, wenn man in Betracht zieht, daß vor der Nachreife die Emulsion ausgewässert wird und daß die freien Bromionen der Lösung, durch die vorher bei der Vorreife das Adsorptionsgleichgewicht

$$Br' \text{ adsorbiert} \rightleftarrows Br' \text{ in Lösung}$$

bestimmt wurde, entfernt werden. Beim Aufschmelzen der Emulsion wird also ein Teil der adsorbierten Bromionen bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts in Lösung gehen.

Andererseits ist die tatsächliche Adsorption von Brom- bzw. Halogenionen an Halogensilberteilchen (allerdings in wäßriger Lösung) experimentell festgestellt und messend verfolgt worden.

---

[1] Vgl. Nr. 33, S. 90.

Läßt man in eine verdünnte Bromkalilösung verdünnte Silbernitratlösung eintropfen, so bildet sich AgBr zunächst in einem großen Überschuß von Br-Ionen. Das hat zur Folge, daß die Br-Ionen von ultramikroskopischen Konglomeraten von wenigen AgBr-Molekülen, den sogenannten Primärteilchen, adsorbiert werden. Dadurch erhalten diese Primärteilchen eine Ladung, so daß sie sich untereinander abstoßen; das Bromsilber kann daher nicht ausfallen, sondern bleibt in „kolloidaler Lösung"; es bildet sich ein „negativ geladenes Sol". Je mehr Silbernitratlösung in die Lösung eingetropft, d. h. je mehr Br-Ionen des Überschusses fortgenommen und zu AgBr gebunden werden, desto geringer wird die Ladung der Primärteilchen. Es vereinigen sich infolgedessen allmählich die kleineren Kolloidteilchen zu gröberen, und zwar in dem Maße, als man sich dem Äquivalenzpunkt bzw. dem isoelektrischen Punkt nähert. Sind alle Br-Ionen zu AgBr gebunden, so entfällt auch die gleichnamige Ladung der Primärteilchen und das Sol koaguliert, d. h. das Bromsilber fällt als zusammengeballter Niederschlag aus. Ganz entsprechend verläuft der Prozeß, wenn umgekehrt das Bromkalium in die Silberlösung fließt, nur daß natürlich in diesem Falle eine „positiv geladenes Sol" entsteht (s. auch Nr. 33, II, B, a, S. 90).

Die Bildung von AgBr-Teilchen in der eben beschriebenen Weise haben SHEPPARD (15) und LAMBERT mit Hilfe von Teilchenzählungen verfolgt. Zugleich sind die Versuche dieser Autoren von Bedeutung für die Kenntnis der reifenden, kornvergröbernden Wirkung des Bromkaliums.

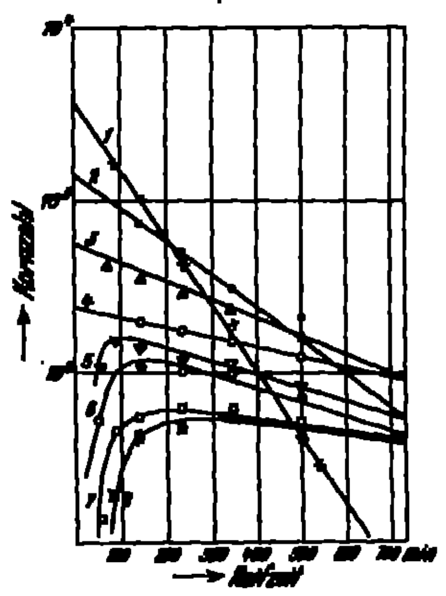


Abb. 4. Abhängigkeit der Kornzahl innerhalb einer Korngrößenklasse von der Reifzeit einer AgBr-Fällung (ohne Gelatine) in KBr-Lösung.

Um möglichst exakt definierte Verhältnisse bei den Versuchen zu schaffen, wurde bei der Herstellung der zu beobachtenden AgBr-Emulsion (in wäßriger Lösung, ohne Gelatine!) folgendermaßen verfahren: Aus zwei, mit KBr- und $AgNO_3$-Lösung gefüllten Behältern wurden äquivalente Mengen KBr-Lösung und $AgNO_3$-Lösung (bei geringem Überschuß von KBr) in ein gemeinsames Rohr gedrückt. Aus diesem Rohr, in dem sich völlige Mischung der AgBr- und KBr-Lösung vollzieht, fließt das Reaktionsgemisch in ein Gefäß mit KBr-Lösung. In dieser Lösung wurde noch verschiedene Zeitlang digeriert. Die Konzentration der KBr-Lösung im Digestionsgefäß wurde variiert, die Mischung der $AgNO_3$-und KBr-Lösung im Einlaufrohr war bei allen Versuchen gleichmäßig.

In den einzelnen Stadien der Versuche wurden nun die Körner gezählt und ausgemessen. Die Korngrößen wurden in verschiedene Klassen von 1—8 (mit steigender Korngröße) eingeteilt. Auf diese Weise ergaben sich Kurven für die Anzahl Körner verschiedener Korngrößenklassen bei verschieden langer Digestionszeit in verschieden konzentrierten KBr-Lösungen.

In Abb. 4 ist die Anzahl von Körnern verschiedener Korngrößenklassen bei verschiedener Reifzeit und konstanter KBr-Konzentration eingetragen. Man sieht folgendes: Nachdem das Gemisch aus dem Einlaufrohr (hier sind zuerst nur ultramikroskopische Teilchen vorhanden) in die KBr-Reiflösung gelangt ist, sind sehr viele Körner der kleinsten Korngrößenklassen (1—4) und

noch keine Körner der größeren Klassen (5—8) vorhanden. Mit zunehmender Digestionszeit nimmt die Zahl der kleinen Körner ab, und es entstehen größere Körner. Nach ca. 700 Minuten Reifzeit sind die kleinsten Körner (der 1. Klasse) völlig verschwunden. Die Kornzahlen der größten Klassen bleiben nach Erreichung eines Maximums bei ca. 200 Minuten Reifzeit fast konstant und nehmen nur sehr langsam ab.

Die Abnahme der Kornklassen verläuft linear. Da eine logarithmische Darstellung gewählt wurde, besagt dies, daß sich die Abnahme der Körner darstellen läßt durch den Ansatz:

$$-\frac{dn}{dt} = kn$$

integriert:

$$\Delta \ln n = \ln \frac{n_1}{n_2} = K(t_2 - t_1),$$

wobei n_1 die Zahl der Körner einer Klasse zur Zeit t_1, n_2 die Zahl der Körner zur Zeit t_2 ist. K ist eine Konstante. Sie hängt, wie weiter unten gezeigt wird, von der Bromidkonzentration der Reiflösung ab.

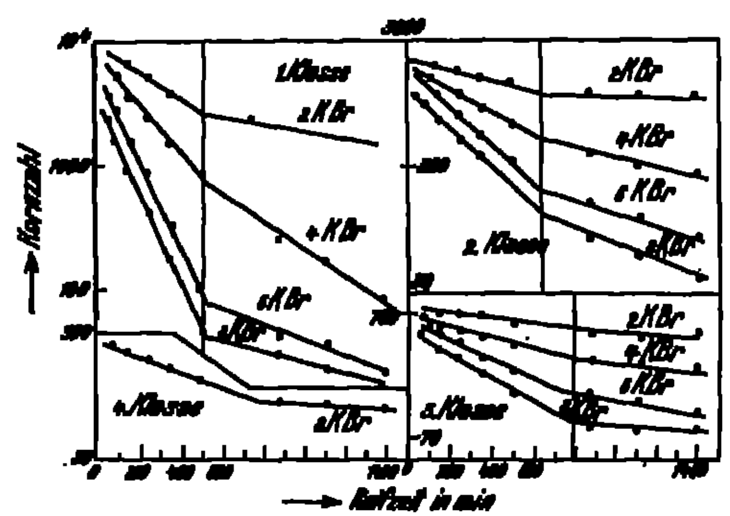


Abb. 4. Abhängigkeit der Kornzahl einer Korngrößenklasse von der Reifzeit bei verschiedenen KBr-Konzentrationen. — AgBr-Fällung in Wasser ohne Gelatine. — Die KBr-Mengen an den einzelnen Kurven beziehen sich auf 40 g AgBr.

Abb. 5 zeigt Kurven von Versuchen, bei denen zunächst die Reifzeiten (gegenüber Abb. 4) verlängert und weiter die KBr-Reifkonzentrationen variiert wurden.

Aus den Kurven lassen sich folgende Sätze ableiten:

1. Die Abnahme der Kornzahlen in den einzelnen Kornklassen erfolgt zunächst geradlinig, macht dann einen Knick und verläuft dann weiter geradlinig.

2. Der Zeitpunkt, zu dem der Knick erfolgt, ist unabhängig von der KBr-Konzentration in den einzelnen Kornklassen.

3. Die Abnahme der Kornzahlen erfolgt vor dem Knick um so schneller, je größer die KBr-Reifkonzentrationen sind.

Im letzten Satz wird die Abhängigkeit der Konstanten K von der KBr-Reifkonzentration zum Ausdruck gebracht.

Sheppard und Lambert erklären die Erscheinungen, die in obigen 3 Sätzen beschrieben werden, folgendermaßen:

Bis zum Knickpunkt der Kurven erfolgt reine OSTWALD-Reifung. Die OSTWALD-Reifung kommt zum Stillstand, sobald die Löslichkeitsunterschiede, welche die verschieden großen Körner infolge ihrer verschieden großen Oberflächen besitzen, sich ausgeglichen haben, d. h. also, wenn die Korngrößenunterschiede sich ausgeglichen haben oder auch, wenn die kleinsten Körner verschwunden sind. Da die OSTWALD-Reifung durch die AgBr lösende Wirkung des KBr unterstützt wird, muß, wie beobachtet wird, die Geschwindigkeit der Abnahme der Kornzahlen im OSTWALD-Reifungsstadium mit zunehmender KBr-Konzentration zunehmen.

Der Stillstand der OSTWALD-Reifung macht sich im Knick der Kurven bemerkbar. Die nach dem Knick eintretende wesentlich langsamer verlaufende Reifung wird durch Koagulation zusammenstoßender Körner erklärt. Die Zusammenstöße der Körner werden für die Koagulation der Körner erst erfolgreich, wenn sich die Adsorptionshüllen der Körner ausgeglichen haben, was wiederum mit einem Ausgleich der Korngrößen identisch ist. Daher tritt die Reifung durch Koagulation der Teilchen erst nach der OSTWALD-Reifung auf.

Um die Abhängigkeit der Ladung kolloider Bromsilberteilchen von dem Überschuß der Bromionen in der Lösung zu untersuchen, wurde Bromsilber in wässeriger Lösung bei verschiedenem Überschuß von Bromionen in kolloidaler Form gebildet und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Feld im Apparat nach NERNST bestimmt. Der Anstieg der Wanderungsgeschwindigkeit bei abnehmendem Bromionenüberschuß, wie ihn Tabelle 5 und Abb. 6 zeigen, läßt schließen, daß die Koagulation der Primärteilchen zu Sekundärteilchen schneller zunimmt, als ihre Ladung abnimmt. In der Nähe des isoelektrischen Punktes fällt (s. W. MEIDINGER [I, 94]) die Wanderungsgeschwindigkeit plötzlich steil ab, und das Sol beginnt auszuflocken. (Vgl. auch S. 15 u. Nr. 33, S. 90.)

Tabelle 5. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit kolloidaler Bromsilberteilchen vom Überschuß an KBr bei der Bildung des Bromsilbers (vgl. Abb. 6).

0,01 n KBr ccm	0,01 n $AgNO_3$ ccm	Überschuß von KBr Millimol/Liter	$cm \cdot Volt^{-1} \cdot sek^{-1}$	Bemerkungen
30,00	20,00	1,000	$0{,}57 \cdot 10^{-4}$	KBr-Lösung + $AgNO_3$-Lösung aufgefüllt auf 100 ccm
28,00	20,00	0,800	$0{,}62 \cdot 10^{-4}$	
25,00	20,00	0,500	$0{,}65 \cdot 10^{-4}$	
23,00	20,00	0,300	$0.71 \cdot 10^{-4}$	
22,00	20,00	0,200	$0{,}80 \cdot 10^{-4}$	
21,00	20,00	0,100	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$	Aufgefüllt auf 500 ccm
20,50	20,00	0,050	$0{,}75 \cdot 10^{-4}$	
20,25	20,00	0.005	—	

Derartige Versuche an Emulsionen vorzunehmen, verhindert die Gelatine, da sie die Körner zur Anode und Kathode gleich schnell wandern läßt. Die Gelatine wirkt in diesem Falle als Dielektrikum, so daß sich die Körner den Elektroden gegenüber neutral verhalten und von Kathode und Anode gleich stark angezogen werden. Es ist anzunehmen, daß in der Emulsion qualitativ ähnliche Verhältnisse wie in wäßriger Lösung vorliegen.

Wie die adsorbierten Bromionen im einzelnen die Schutzwirkung für das Korn ausüben, ist vorläufig noch wenig erkenntlich. Sicher ist wohl, daß sie der Einwirkung des Entwicklers entgegenarbeiten, wie sich aus folgendem Versuch ergibt: Durch Zusatz von Brom zum Entwickler wird, wie längst bekannt, eine Verzögerung der Entwicklung herbeigeführt; auffallend ist jedoch, daß die

Entwicklungsgeschwindigkeit (s. W. Meidinger [1, 98]) mit steigend zugesetzter KBr-Menge gegen einen Grenzwert konvergiert. Die Annahme einer schützenden Wirkung der adsorbierten Br-Ionen kann diesen Effekt gut erklären (vgl. Tabelle 6 und Abb. 7).

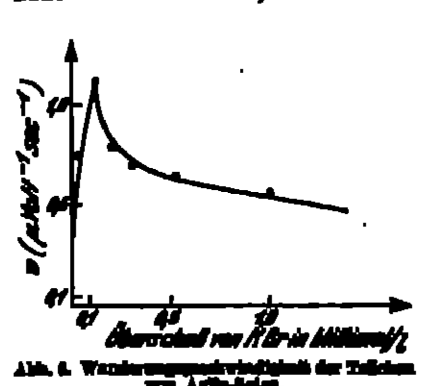


Abb. 6. Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen von AgBr-Solen.

Abb. 7. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der KBr-Konzentration.

Tabelle 6. **Einfluß von Bromion als Zusatz zum Entwickler auf die Entwicklungsgeschwindigkeit** $\vartheta = \frac{1}{t\ \text{sek.}}$ (vgl. Abb. 7).

10,0 ccm Metollösung (2 proz.), 20,0 ccm Sulfit (20 proz.), 5,0 ccm NaOH-Lösung (4 proz.). (Nach Zusatz der KBr-Lösung aufgefüllt auf 100 ccm).

ccm KBr-Lösung 12 proz.	$\vartheta = \frac{1}{t''}$	ccm KBr-Lösung 12 proz.	$\vartheta = \frac{1}{t''}$	ccm KBr-Lösung 12 proz.	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
0	1,01	4	0,72	16	0,48
2	0,87	8	0,50	32	0,46
				64	0,48

Auch die Lichtabsorption wird durch adsorbierte Bromionen beeinflußt (vgl. S. 90ff.).

Bezüglich des obenerwähnten Einflusses der Gitterkräfte auf die Adsorptionskräfte des Korns sind noch die **Mischkristallgitter** zu erwähnen. Für die Negativemulsionen ist von besonderer Bedeutung das Brom-Jodsilber-Gitter.

Alle technischen, hochempfindlichen Negativemulsionen werden durch Fällung des Silbers in einem Brom-Jodsalz-Gemisch hergestellt. Durch Versuche ist empirisch festgestellt, daß eine Empfindlichkeit, wie sie mit Brom-Jodsilber zu erzielen ist, sich mit Bromsilber allein nicht erreichen läßt. Der Jodsilbergehalt solcher Emulsionen hat ein ausgesprochenes Optimum, das bei ca. 4—5% vom AgBr liegt. Wird dieser Jodsilbergehalt überschritten, so nimmt die höchste erreichbare Empfindlichkeit stetig ab, bis schließlich die Eigenschaften einer reinen Jodsilberemulsion, die sehr unempfindlich und sehr schwer entwickelbar ist, resultieren. Neben Empfindlichkeitserhöhung gibt das Jodsilber den Emulsionen noch eine gewisse Stabilität. Reine Bromsilberemulsionen schleiern im allgemeinen bei zu intensiver Reifung viel leichter als Brom-Jodsilberemulsionen.

In neuerer Zeit sind Untersuchungen über die Verteilung AgBr : AgJ in Körnern von hochempfindlichen Brom-Jodsilberemulsionen angestellt worden. Da die Körner solcher Emulsionen in ihrer Größe sehr verschieden sind (vgl. S. 31ff.), hat man in der Sedimentation eine Möglichkeit, verschiedene Kornarten zu trennen. Renwick (6) und Sease, sowie Baldsiefen (1), Sease und Renwick arbeiteten nach einem solchen Sedimentationsverfahren, indem sie die flüssigen, verdünnten Bromsilberemulsionen sich langsam absetzen

ließen und die in den einzelnen Höhenlagen des Sedimentationszylinders sich ansammelnden Kristallgruppen analysierten. Auf diese Weise ergab sich, daß die chemische Zusammensetzung der Körner einer hochgereiften Brom-Jodsilberemulsion nicht konstant ist, und daß die großen Körner einen bedeutend höheren Gehalt an Jodsilber aufweisen als die kleineren. Der Jodsilbergehalt der Körner der untersuchten Emulsionen schwankte zwischen 1,82—5,08% AgJ.

SHEPPARD (*17*) und TRIVELLI konnten die Resultate von RENWICK und dessen Mitarbeitern bestätigen. Sie zentrifugierten die Emulsionen und erhielten 2 Fraktionen:

1. Große Körner mit einem Jodsilbergehalt von 7,0% AgJ.
2. Kleine Körner mit einem Jodsilbergehalt von 2,7% AgJ.

Der mittlere Jodsilbergehalt der Emulsion betrug 5,8% AgJ.

Verschiedene Beobachtungen weisen nun darauf hin, daß die großen, also jodsilberreichen Körner auch die empfindlichsten sind. Nimmt man nach SHEPPARD (*18*), TRIVELLI und LOVELAND nämlich für die verschieden großen Körner einer Emulsion gesondert die Schwärzungskurve auf (s. S. 233 ff.), so ersieht man, daß die größeren Körner die empfindlicheren sind, d. h. bei geringeren Belichtungen entwickelbar werden. Weiterhin ergibt nach W. MEIDINGER (*1*) die Ermittelung der mittleren Kornmasse entwickelter Körner einer Emulsion, indem man im Verlauf der Schwärzungskurve die entwickelten Körner zählt und ihre Gesamtmasse durch Titration nach VOLHARD bestimmt, daß diese mit wachsender Belichtung, d. h. mit wachsender Zahl entwickelter Körner abnimmt, daß also die großen Körner bereits bei geringer Belichtung entwickelt werden und somit die empfindlicheren sind (vgl. Nr. 33, S. 90).

Es liegt nahe, unter anderem auch den hohen Jodsilbergehalt der großen Körner für ihre hohe Empfindlichkeit mit verantwortlich zu machen.

Nach H. H. SCHMIDT (*1*) kann diese Beziehung zwischen Jodsilbergehalt und Empfindlichkeit der großen Körner erklärt werden, wenn für das Brom-Jodsilber-Mischkristallgitter in obenerwähntem Sinne geringere Adsorptionskräfte angenommen werden. Dann wird vor allem die Nachdigestion für die großen Körner wirksamer als für die kleineren Körner im besonderen und wirksamer für eine jodsilberhaltige, d. h. mischkristallgitterbildende Emulsion als für eine reine Bromsilberemulsion im allgemeinen.

Die bisher beschriebenen Reifungserscheinungen kann man unter der obenerwähnten ersten Sammelbezeichnung „Physikalische Reifung" zusammenfassen, da das Korn dabei nicht eigentlich chemische, sondern mehr physikalische Zustandsveränderungen erleidet.

Die chemische Reifung ist erst in neuer Zeit sicher erkannt worden und wird dem Einfluß der Gelatine bzw. deren Abbauprodukten beim Reifprozeß zugeschrieben.

Die Gelatine hat, wie aus der Praxis der Emulsionierung (s. Bd. IV) bekannt ist, wohl den größten Einfluß auf die Vorgänge bei der Entstehung der Emulsion, und zwar nicht nur als Funktion ihrer Konzentration, Viskosität usw., sondern vor allem auch als chemisches Individuum. Denn jede Gelatinesorte gibt bei demselben Emulsionsrezept mehr oder minder verschiedene Resultate. Allgemeine Prüfmethoden oder Gesichtspunkte, nach denen man das Verhalten der einzelnen Gelatinesude bei der Emulsionierung beurteilen könnte, sind auch heute noch nicht bekannt, doch sind in letzter Zeit durch die Arbeiten von SHEPPARD (*8*, *9*)[1] bedeutende Fortschritte in der Erkenntnis des Reifungsmecha-

[1] Ähnliche Resultate wie SHEPPARD haben auch LUMIÈRE (*9*) und SEYEWETZ, sowie MATTHIES, DIETERLE, WULFF u. WENDT (Agfa) (s. DRP. 463 879 vom 26. Juli 1925) erhalten.

nismus der Gelatine gemacht worden. Dabei hat sich ergeben, daß neben den obenerwähnten Faktoren wie Konzentration, Viskosität usw., die vor allem die besprochenen physikalischen Reifungserscheinungen beeinflussen, in der Hauptsache gewisse chemische Verbindungen, die das Korn chemisch durch Bildung von Ag oder Ag_2S verändern, den Charakter der Gelatine bestimmen.

Wie auf S. 25 u. 260 genauer ausgeführt wird, weisen eine Anzahl von Beobachtungen darauf hin, daß gereifte Körner gewisse Zentren besitzen müssen, die irgendwie als Keime, wahrscheinlich aber als Koagulationszentren für das photolytisch gebildete Silber des latenten Bildes wirken. Man vermutete schon lange, daß diese „Empfindlichkeitszentren" durch die Abbauprodukte der Gelatine bei der Reifung gebildet würden. Bevor jedoch nicht genaue Methoden vorhanden waren, nach denen man die mannigfaltigen Effekte bei der Emulsionierung getrennt erkennen und untersuchen konnte, war eine Lösung des Problems nicht möglich. Nachdem jedoch durch die Arbeiten des Kodak-Laboratoriums, insbesondere von WIGHTMAN, TRIVELLI und SHEPPARD, statistische Methoden zur Messung der Verteilung der Korngrößen und der sensitometrischen Eigenschaften der Körner (vgl. S. 37) ausgearbeitet waren, konnte SHEPPARD mit Aussicht auf Erfolg an die Untersuchung des Reifungsmechanismus der Gelatine gehen.

SHEPPARD setzte zunächst mehrere Emulsionen nach einem Standardrezept, jedoch mit verschiedenen Gelatinesorten, an, stellte die Korngrößenverteilung in diesen Emulsionen fest und sensitometrierte die Emulsionen. Er fand, daß die Korngrößenverteilung in den einzelnen Emulsionen weitgehend identisch war, daß aber die Empfindlichkeiten stark differierten, und zwar bis um den Faktor 9. Damit war klar bewiesen, daß die Gelatine Substanzen enthält, die das Bromsilber sensibilisieren. Weiterhin war damit die aus der Emulsionierungspraxis bekannte Tatsache, daß es aktive und weniger aktive Arten von Gelatinen gibt, erklärt.

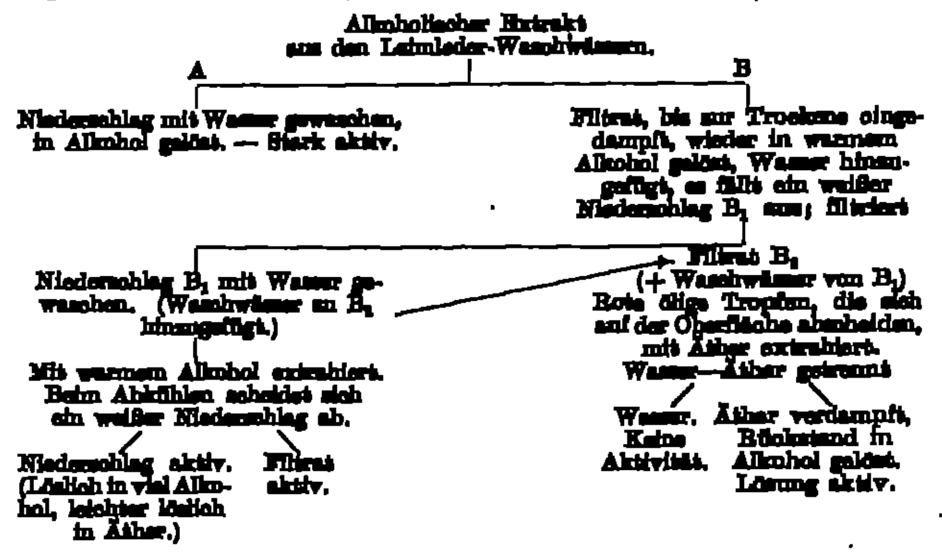
Den nächsten Fortschritt machte R. F. PUNNETT, indem er aus einer stark reifenden Gelatine einen Extrakt herstellen konnte, der — einer schwach reifenden Gelatine zugesetzt — diese zu einer hochreifenden machte. Auch schwach gereifte fertige Emulsionen konnten durch kurze Digestion nach Zusatz des Extraktes wesentlich verbessert werden.

Das Hauptziel war also jetzt, die Reifungssubstanz der Gelatine bzw. „die Gelatine X", wie SHEPPARD sie nannte, aus der Handelsgelatine zu isolieren.

Zu diesem Zweck wurde zunächst einmal der Fabrikationsgang der Gelatine genauer studiert, und zwar in stetem Zusammenhang mit dem Reifprozeß, d. h. jedes Neben- oder Zwischenprodukt wurde durch Emulsionsversuche auf seine reifenden Eigenschaften untersucht, indem zu einer indifferenten, nichtreifenden Gelatine verschiedene Quantitäten des betreffenden Produktes zugesetzt und mit diesen Gelatinen Emulsionen nach einem Standardrezept hergestellt wurden. Auf diese Weise ergab sich, daß die sauer reagierenden Waschwässer des Leimleders stark reifende Substanzen enthalten, die folgendermaßen aus dem durch Eindampfen gewonnenen Rückstand der Waschwässer isoliert werden konnten: Der Rückstand, ein Koagulum, das hauptsächlich aus geronnenem Albumin bestand, wurde mit Alkohol extrahiert; der Rückstand dieses Alkoholextraktes wiederum war eine stark reifende Substanz, offenbar die „Gelatine X". Es gelang später noch auf einem einfacheren Weg, die erwähnte Substanz aus den Waschwässern abzutrennen, indem in den Waschwässern voluminöse Niederschläge wasserhaltiger Aluminiumverbindungen erzeugt werden. Die Niederschläge reißen beim Ausfallen die Reifsubstanzen mit, so

daß aus diesen Niederschlägen die „Gelatine X" durch Extraktion mit Alkohol leicht gewonnen werden kann.

Durch Ausführung dieses Verfahrens in größerem Maßstabe wurden größere Mengen Reifsubstanz in alkoholischer Lösung gewonnen und zunächst nach dem folgenden Schema einer analytischen Behandlung unterworfen:



Durch diese Untersuchung wurde die Löslichkeit der Reifsubstanz in Äther festgestellt. Der Äther kann auch durch Ligroin ersetzt werden und, da die Verwendung von Ligroin beim Emulsionieren zweckmäßiger ist als die von Äther, so wurde für die weiteren Versuche Ligroin verwandt. Die Extraktion des Aluminiumniederschlages mit Ligroin ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels gute Ausbeuten an Reifsubstanz, sofern die abfiltrierten Aluminiumniederschläge sofort verarbeitet wurden. Die Ausbeuten wurden schlechter, wenn der Niederschlag längere Zeit an der Luft lagerte. Aus diesen Beobachtungen folgte, daß die Reifungssubstanzen leicht oxydierbar sein mußten, da eine Verflüchtigung durch die Art der Lagerung unwahrscheinlich war.

Wurde die so isolierte Reifsubstanz in verschiedenen Mengen bei der Herstellung den Versuchsemulsionen, die nach einem Standardrezept und mit indifferenter Gelatine hergestellt wurden, zugesetzt, so zeigte sich, daß der Reifungseffekt bei einer bestimmten Menge ein Optimum erreicht. Wird diese Zusatzmenge überschritten, so tritt Schleier auf, und die Emulsionen solarisieren leicht.

Tabelle 7.

Extrakt ccm	Empfindlichkeit		Gamma (Steilheit der S-Kurve)			Schleierdichte
	Chapman Jones	H. u. D.	γ_2 Min.	γ_6 Min.	γ_∞	
0	15	63	0,28	0,40	0,61	0,01
0,5	17	93	0,31	0,54	1,31	0,01
1,0	18					
2,0	20					
5,0	20	445	0,66	1,08	2,74	0,01
8,0	19					
10,0	19	405	0,60	1,18		0,06
20,0	16	167	0,78	1,31	2,50	0,30

Wie man aus Tabelle 7 sieht, liegt das Optimum bei Zusatz von 5 ccm des Extraktes.

Eine nähere Untersuchung des Ligroinextraktes aus dem Aluminiumniederschlag — einer weißen Substanz von wachsartiger Konsistenz — ergab, daß er in der Hauptsache aus Cholesterin bestand. Da sich jedoch reines Cholesterin beim Emulsionierungsprozeß als inaktiv erwies, konnte nur ein Derivat des Cholesterins oder eine vom Cholesterin festgehaltene Verunreinigung der gesuchte Körper sein.

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden größere Mengen Cholesterin enthaltende Materialien (Pflanzensamen, Samenhülsen usw.) mit Ligroin extrahiert und der Extrakt auf seine Aktivität als Reifmittel untersucht. Das Resultat dieser Untersuchungen war, daß aus einer großen Zahl von Samen und den Samenhülsen von Bohnen, Erbsen, Getreide und auch von Klee reifende Substanzen gewonnen werden können. Nach Entfernung der verseifbaren Fette und Öle wurde die Gelatine X beim Phytosterin gefunden. Eine Trennung vom Phytosterin gelang nicht, obwohl gezeigt werden konnte, daß die Gelatine X vom Phytosterin nicht chemisch gebunden wird.

Bei den Emulsionsversuchen mit den aktiven Samenextrakten wurde wiederholt das Auftreten eines knoblauchartigen Geruches beobachtet. Daher wurden Extrakte aus knoblauchähnlichen Materialien auf Reifungswirkung untersucht. Die Extrakte von schwarzem Senfsamen ergaben tatsächlich größere Mengen an Gelatine X, die jetzt als Allylsenföl oder als Allylsulfid identifiziert wurden.

Nunmehr wurden zur Entscheidung der Frage, welcher Bestandteil des Allylsenföls der wirksame ist, eine Anzahl von Verbindungen nebenstehender Art (Tab. 8) auf Reifwirkung untersucht:

Tabelle 8.

Substanz	Formel	Reifungsfähigkeit
Allylisothiocyanat	$C_3H_5—N=C=S$	sehr aktiv
Allylalkohol	$C_3H_5—OH$	inaktiv
Allylamin	$C_3H_5—NH_2$	"
Allyljodid	$C_3H_5—J$	"
Diallylsulfid	$(C_3H_5)_2S$	"
Phenylisothiocyanat	$C_6H_5—N=C=S$	sehr aktiv
Äthylisothiocyanat	$C_2H_5—N=C=S$	"
Äthylcyanat	$C_2H_5—S—C\equiv N$	inaktiv

Durch diese Ergebnisse ist bewiesen, daß die Allylgruppe für die Reifwirkung keine Rolle spielt, daß vielmehr dem Isothiocyansäure-Radikal die Reifungsaktivität zukommt. Da die Isothiocyanate leicht mit Ammoniak reagieren und in Thiokarbamide übergehen:

$$R—N=C=S + NH_3 \rightarrow C{=}S\begin{cases} NH\cdot R \\ NH_2 \end{cases},$$

wurden auch Thiokarbamide auf ihre Aktivität hin untersucht:

Tabelle 9.

Substanz	Empfindlichkeit		Schleier
	Chapman Jones	H. u. D.	
Standard (ohne Zusatz)	15	55	sehr schwach
Thioharnstoff $C{=}S\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$	20	400	stark

Fortsetzung der Tabelle 9.

Substanz	Empfindlichkeit		Schleier
	Chapman Jones	H. u. D.	
Allylthioharnstoff $C(=S)(NH \cdot C_3H_5)(NH_2)$	25	545	schwach
Allyldiäthylthioharnstoff $C(=S)(NH \cdot C_3H_5)(N(C_2H_5)_2)$	19	290	sehr schwach
Thiosemikarbazid $C(=S)(NH \cdot NH_2)(NH_2)$	22	470	stark

Da im allgemeinen in schwach alkalischer (Kochemulsion; durch Hydrolyse wird von der Gelatine immer etwas NH_3 abgespalten), wenn nicht in stark ammoniakalischer Lösung (Ammoniakemulsion) emulsioniert wird, ist für den Reifungsprozeß der Emulsion die Gruppe

$$S{=}C\langle{}^{N=}_{N=}$$

von höchster Bedeutung. Wird das Radikal in die Pseudoform umgewandelt,

$$S{=}C\langle{}^{N=}_{N=} \rightarrow HS{-}C\langle{}^{N-}_{N=}$$

so verliert es seine Aktivität, offenbar weil jetzt der Schwefel weniger reaktionsfähig ist. Der Schwefel ist, wie durch Versuche nachgewiesen werden konnte, durch Se oder Te zu ersetzen.

Isothiocyanate und Thiokarbamide sind offenbar zusammen in der Gelatine vorhanden, wie ersichtlich wird, wenn man die Eigenschaften dieser Körper mit der Tabelle der Löslichkeiten der Leimleder-Waschwässer-Extrakte vergleicht:

Isothiocyanate: Öl, in H_2O unlöslich, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Ligroin und Cholesterin.

Thiokarbamide: löslich in H_2O, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Es ist nun noch zu erklären, wie die gefundenen Körper auf das Bromsilber chemisch einwirken, d. h. wie sie „chemisch reifen". Zunächst dürfte das Isothiocyanat, welches ohne NH_3-Anwesenheit nicht aktiv ist, in Thiokarbamid übergehen:

$$R \cdot N{=}C{=}S + NH_3 \rightarrow S{=}C\langle{}^{NHR}_{NH_2}\,.$$

Das Thiokarbamid verbindet sich mit dem Bromsilber zu einer Anlagerungsverbindung:

$$(AgBr)_m\ (\text{Thiokarb.})_n\,.$$

Die Molekülzahlen m und n sind noch nicht sicher, doch verhalten sie sich wahrscheinlich wie 2 : 1.

Diese Komplexe zersetzen sich bei der Digestion der Emulsion unter Bildung von Ag_2S:

$$[AgBr]_2\left[S{=}C\langle{}^{NH_2}_{NHR}\right] \rightarrow Ag_2S + RBr + N{\equiv}C{-}NH_2 + HBr\,.$$

Das für diese Reaktion erforderliche Alkali muß den HBr und das Zyanamid neutralisieren bzw. aus dem Gleichgewicht der Reaktion entfernen. Das oben gebildete Zyanamid wird mit NH_3 weiter zu Guanidin reagieren:

$$N{\equiv}C{-}NH_2 + NH_3 \rightarrow NH{=}C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}.$$

Die gewöhnliche Gelatine enthält außerordentlich wenig von diesen Reifungssubstanzen. Der Gehalt schwankt zwischen 10^{-6} und $3 \cdot 10^{-5}$.

Über die Additionsverbindungen der Silberhaloide mit Thiokarbamiden ist in der älteren Literatur wenig zu finden. I. E. REYNOLDS (*1*) fand für Thioharnstoff und Silberbromid zwei Verbindungen entsprechend den Formeln:

$$(CSN_2H_4)_2 \cdot AgBr$$

und

$$(CSN_2H_4) \cdot AgBr.$$

Mit Silberchlorid erhielt er nur die Verbindung

$$(CSN_2H_4)_2 \cdot AgCl,$$

für Silberjodid nur

$$(CSN_2H_4) \cdot AgJ$$

und für Silberzyanid nur

$$(CSN_2H_4)_2 \cdot AgCN.$$

ROSENHEIM (*1*) und LÖWENSTAMM konnten auch eine Verbindung

$$(CSN_2H_4) \cdot AgCN$$

herstellen. Diese Verbindung ist jedoch außerordentlich instabil und scheidet bei wiederholter Kristallisation Silbersulfid ab.

Neuerdings haben SHEPPARD (*19*) und HUDSON in Anlehnung an ihre obenerwähnten Entdeckungen die Additionsverbindungen der Silberhaloide mit dem Allylthiokarbamid untersucht. Es gelang ihnen, verschiedene kristallisierte und wohldefinierte Additionsverbindungen herzustellen.

Durch Mischung äquimolekularer Mengen von Allylthiokarbamid, Kaliumchlorid und Silbernitrat in $^1/_{10}$ molarer Konzentration resultierte, wie die Analyse ergab, eine Verbindung der Formel:

$$S{=}C\begin{smallmatrix}NHC_3H_5\\NH_2\end{smallmatrix} \cdot AgCl.$$

Die entsprechende AgBr-Verbindung wurde erhalten, indem geschmolzenes Bromsilber in feiner Verteilung in einer verdünnten wäßrigen Allylthiokarbamidlösung (1 : 1000) suspendiert wurde. Nach längerem Stehen schieden sich an der Oberfläche der AgBr-Teilchen Büschel von Kristallnadeln aus. Die Analyse dieser Verbindung (Ag-Bestimmung als Ag_2S; Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL) ergab das Molekularverhältnis 1 : 1 für Allylthioharnstoff und AgBr.

Die Jodsilberverbindung in analoger Weise wie die Bromsilberverbindung herzustellen, gelang nicht. Durch Mischen äquimolekularer Mengen Allylthiokarbamid, Kaliumjodid und Silbernitrat in wäßriger Lösung fiel ein Niederschlag aus. In der überstehenden Lösung war Silber und Schwefel nicht mehr nachzuweisen, so daß angenommen werden muß, daß sich die Verbindung:

$$S{=}C\begin{smallmatrix}NHC_3H_5\\NH_2\end{smallmatrix} \cdot AgJ$$

gebildet hatte. Die Verbindung war schwer in reinem Zustand zu isolieren, da sie nicht kristallisierte.

Verbindungen vom Typus $1\,AgX \cdot 2\,C_4H_8N_2S$ konnten nicht festgestellt werden. Die Löslichkeiten der genannten Additionsverbindungen in Wasser wurden von SHEPPARD (*12*) und HUDSON bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Werte sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10. Löslichkeiten von $(AgCl) \cdot (C_4N_2H_8S)$, $(AgBr) \cdot (C_4N_2H_8S)$ und $(AgJ)(C_4N_2H_8S)$ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Verbindung	Temperatur °C	g-Mole pro 1000 ccm H_2O	g pro 1000 ccm H_2O
$(AgCl)(C_4N_2H_8S)$	15	$2 \cdot 10^{-4}$	$5{,}17 \cdot 10^{-2}$
	25	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$8{,}16 \cdot 10^{-2}$
	35	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$13{,}13 \cdot 10^{-2}$
	50	$17{,}6 \cdot 10^{-4}$	$45{,}78 \cdot 10^{-2}$
$(AgBr)(C_4N_2H_8S)$	15	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$	$4{,}46 \cdot 10^{-2}$
	25	$2{,}33 \cdot 10^{-4}$	$7{,}1 \cdot 10^{-2}$
	35	$3{,}94 \cdot 10^{-4}$	$12{,}0 \cdot 10^{-2}$
	50	$9{,}63 \cdot 10^{-4}$	$29{,}3 \cdot 10^{-2}$
$(AgJ)(C_4N_2H_8S)$	25	$> 2{,}5 \cdot 10^{-7}$	—
	50	$2{,}21 \cdot 10^{-4}$	$7{,}78 \cdot 10^{-2}$

Ein Überschuß löslicher Halogenverbindungen vermindert die Löslichkeit der Doppelverbindungen in Wasser.

Ein Vergleich der Löslichkeiten in Tabelle 10 zeigt, daß die Löslichkeit der AgJ-Verbindung wesentlich geringer ist als die der AgBr- und AgCl-Verbindung. Dieser Befund kann für die Aufklärung der Rolle des notwendigen Jodsilbergehaltes der hochempfindlichen Emulsionen von Bedeutung sein.

Die Konstitution der Additionsverbindungen ist nach SHEPPARD (*12*) und HUDSON

$$\overset{-}{\text{Halogen}}\ \overset{+}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NHC_3H_5}{\diagdown NH_2}\!\!=\!\overset{-}{S}\overset{+}{Ag}\,.$$

Hiernach ist durch die Nähe des Silberions und des negativen Schwefelatoms Bildung von Ag_2S an den Bromsilberkörnern sehr naheliegend.

Durch Baden einer grobkörnigen Bromsilbergelatine-Einkornschicht in Allylthioharnstoff (1 Stunde lang in 0,01proz. Lösung), Wässern und Baden der Schicht in Na_2CO_3-Lösung (5 Minuten in 1proz. Lösung) konnten SHEPPARD (*19*), WIGHTMAN und TRIVELLI künstlich Keime von Ag_2S auf Bromsilberkörnern erzeugen und diese Keime durch mikrophotographische Aufnahmen der Körner in einem für die Körner inaktivem Licht sichtbar reproduzieren.

Wenn nun auch das durch Reifung entstandene Silbersulfid infolge der außerordentlich geringen Menge noch nicht direkt nachgewiesen werden konnte, so deuten doch die beschriebenen Versuche mit großer Bestimmtheit auf die Veränderung eines sehr geringen Teils der einzelnen Bromsilberkörner einer Emulsion in Ag_2S während der Reifung hin. Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, daß auch alle anorganischen Schwefelverbindungen mehr oder weniger Reifmittel sind, wie Versuche ergaben. Wenn einzelne Verbindungen wie Na_2S usw. sehr schlecht zu verwenden sind, weil sie entweder die Emulsion vollkommen verschleiern oder wenig reifend wirken, so darf das nicht verwundern. Denn derartige Substanzen wirken viel zu grob, als daß sie die richtige Keimgröße, wie sie zur Entwicklung des Korns notwendig ist (s. S. 261), ergeben könnten. Sie können gewissermaßen auch in stärkster Verdünnung nur noch wie eine

zu große Dosis Gelatine X wirken (vgl. Tabelle 7). Verbindungen wie $Na_2S_2O_3$, Na_2SeSO_3, $K_2Te_2O_3$, K—N=C=Se (Kaliumisoselenocyanat) dagegen, die weniger heftig mit AgBr Schwefelsilber bzw. Selen- oder Tellursilber bilden, sind brauchbare Sensibilisatoren.

Außer der Umwandlung eines Teils des Bromsilbers in Schwefelsilber tritt bei der Reifung durch Abbauprodukte der Gelatine mit großer Wahrscheinlichkeit auch noch eine Reduktion des AgBr zu metallischem Ag ein. Wie weit dies der Fall ist, kann vorläufig nicht mit Sicherheit gesagt werden, wenn auch verschiedentlich schon Zahlen für den Gehalt an Reifsilber[1] in Emulsionen gegeben sind. Die Bestätigung dieser Zahlen bleibt abzuwarten. Doch ist das Vorhandensein von Reifsilber wahrscheinlich. Die Reifkeime würden in diesem Fall sowohl aus Ag_2S als auch aus Ag-Keimen bestehen. Wie weit Vorreife einerseits und Nachreife andererseits an der Bildung von Reifkeimen beteiligt sind, ist nicht bekannt.

Wie die Ag_2S-Keime und Ag-Keime eine Empfindlichkeitssteigerung für das Halogensilberkorn herbeiführen können, wird näher auf S. 262 erklärt. Hier sei nur so viel gesagt, daß die Reifkeime nicht etwa dazu beitragen, die primäre Lichtwirkung, d. h. die Masse des latenten Bildes zu vergrößern, sondern daß sie die Wirksamkeit des latenten Bildes für die Entwicklung unterstützen bzw. vermehren.

Einige interessante Daten über die Gelatine selbst sind von EGGERT (21) und REITSTÖTTER ermittelt worden. Wie schon vorher W. BILTZ, so fanden auch diese durch Messung des osmotischen Druckes von Gelatinelösungen ein Molekulargewicht der Gelatine von rund 30000. Etwas höher, rund 40000, sind die Werte für elektrodialysierte Gelatinen (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11. Molekulargewichte einiger Gelatinesorten aus dem osmotischen Druck ihrer Sole berechnet.

Gelatinesorte	Gelatinegehalt 0,5 proz.		Gelatinegehalt 0,25 proz.		Gelatinegehalt 0,125 proz.	
	Osmot. Druck i. cm H_2O	Daraus ber. Molek.-gewicht	Osmot. Druck i. cm H_2O	Daraus ber. Molek.-gewicht	Osmot. Druck i. cm H_2O	Daraus ber. Molek.-gewicht
Stoess, mittelhart	3,7	33 200	1,8	34 700	0,9	31 100
Schweinfurt 764	4,2	29 470	2,6	23 500	1,6	10 000
Nelson	4,4	28 000	2,4	24 500	1,55	20 200
Stoess, weich	5,2	23 670	3,05	20 450	1,0	31 200
Schweinfurt	5,5	22 900	2,55	22 800	1,05	29 500
Dieselbe, elektrodialysiert	3,45	42 000	1,3	48 000	0,8	38 800
Schweinfurt 764, dialysiert	2,4	51 200	1,5	40 100	0,7	41 000

Die Molekulargewichte in Tabelle 11 schwanken um ca. ±20%. Die Differenzen werden durch die Annahme erklärt, daß die kolloid gelösten Gelatine-

[1] a) WEIGERT (5) und LÜHR finden je nach der Dauer der Reifung (mehrere Stunden bei 70° C) „Ursilbermengen" (so nennen diese Autoren das Reifsilber) von $0{,}2$—$1{,}0 \cdot 10^{-7}$ g · Ag · qcm^{-1}. Vgl. dagegen ARENS (8b) und EGGERT. Diese Autoren schätzen auf Grund theoretischer Erwägungen die Reifsilbermengen (bzw. Ursilbermengen) auf ca. 10^{-11} g Ag · qcm^{-1}. Diese Mengen sind analytisch nicht mehr zu erfassen. Die hohen Werte von WEIGERT und LÜHR werden nach den Versuchen von ARENS und EGGERT als Versuchsfehler erklärt. (S. auch in gleichem Sinne wie ARENS und EGGERT: Mitt. d. Bureau of Stand. Journ. Frankl. Inst. 210, 511, 1930.)

b) STEIGMANN (3) sowie SHEPPARD (4, 5, 6) und PUNNETT finden in Emulsionsmodellen Reifsilber bis zu 0,5% des Halogensilbers. Vgl. dagegen ARENS (11) und JAENICKE. Diese Autoren schätzen 10^{-7}% und finden, daß sich erst beim Abbau der Gelatine nach SHEPPARD und PUNNETT mit HNO_3 das gefundene Silber bildet. (S. auch in gleichem Sinne wie ARENS und JAENICKE: Mitt. d. Bureau of Stand. Journ. Frankl. Inst. 210, 511, 1930.)

teilchen, die Mizellen der Gelatine, also die den osmotischen Druck ausübenden Teilchen, verschieden groß sein können.

Über die Größenverhältnisse einer Mizelle läßt sich ebenfalls Näheres aussagen. Da 40000 g Gelatine = 1 Mol einen Raum von $3 \cdot 10^4$ ccm (Dichte von Gelatine 1,3 g/ccm) einnehmen und andererseits $6 \cdot 10^{23}$ Gelatinemizellen enthalten, so hat eine Mizelle ein Volumen von $5 \cdot 10^{-20}$ ccm und einen Durchmesser von ca. 37 ÅE.

Das Verbindungsgewicht der Gelatine ist nach R. WINTGEN (*1*) und H. VOGEL (s. auch die Monographie von R. H. BOGUE [*1*, 113]) rund 850. Danach würde sich eine Mizelle aus 40000 : 850 ~ 50 Elementarmolekeln zusammensetzen. Der Durchmesser einer Gelatinemolekel (kleinstes chemisch wirksames Teilchen) berechnet sich daraus mit Hilfe des oben gefundenen Wertes von 37 ÅE. für den Durchmesser einer Mizelle zu 5 ÅE.

Nach verschiedenen Elementaranalysen setzt sich die Gelatine im Mittel folgendermaßen zusammen:

50 % C, 6,5 % H, 18 % N, 25 % O.

Dies würde einer Bruttoformel von $C_{33}H_{57}O_{12}N_{11}$ ($M = 809$) entsprechen.

Über den Sol- bzw. Gelzustand der Gelatine kann man sich folgende Vorstellungen machen: Läßt man Gelatine in Wasser quellen, so nimmt sie erhebliche Mengen Wasser auf. Sie wird hierbei in den Gelzustand versetzt. Das aufgenommene Wasser wird im Gelzustand von der Mizelle gebunden. Die Mizelle verändert daher je nach der Gelatinekonzentration ihr Molekulargewicht. Erst im Gelatinesol sind freie Wassermoleküle vorhanden.

Von diesem Standpunkt aus lassen sich die verschiedenen Molekulargewichte der Gelatinemizellen in Abhängigkeit vom Gelatinegehalt des Gels berechnen:

Tabelle 12.

Wasserfreie Gelatine i. Gel. %	Molekulargewicht der Mizelle	Mol H_2O pro Mol Gelatine	Anzahl der Wassermoleküle pro Atom
100	$3,4 \cdot 10^4$	0	0
85 (lufttrockene Gelatine)	$4,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^2$	0,05
20	$1,7 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^3$	1,2
10	$3,4 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	2,6
5	$6,8 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^4$	6
3	$1,1 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^4$	10
1	$3,4 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	31

Eine vollständig gequollene Mizelle (1 proz. Gel) hat einen Durchmesser von 200 ÅE., d. h. einen rund fünfmal größeren Durchmesser als eine wasserfreie Mizelle. Die Feuchtigkeit lufttrockener Gelatine (15 % H_2O) läßt sich durch Trocknung der Gelatine im Exsikkator z. T. entfernen, und zwar bis zu 50—150 Wassermoleküle (ca. 3—6 %) pro Mizelle. Dieser Vorgang ist reversibel. Die letzten 50—150 Wassermoleküle lassen sich nur schwer durch energisches Trocknen mittels Erwärmen bis 105° entfernen. Dieser Vorgang ist nahezu irreversibel. Die letzten 3—6 % H_2O sind also offenbar anders als das übrige Wasser von der Gelatine gebunden.

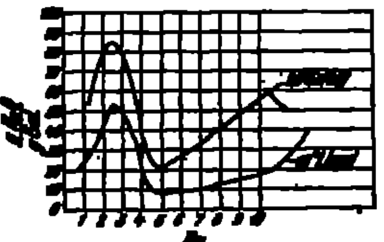


Abb. 8. Quellung von Gelatine in Wasser von verschiedenem pH-Wert.

Die Quellungsgeschwindigkeit der Gelatine bei konstanter Temperatur ist in erster Linie abhängig vom p_H-Wert der Lösung, welche die Gelatine auf-

nimmt. Abb. 8 (s. S. E. SHEPPARD [5] und F. A. ELLIOTT) zeigt Quellungskurven von Gelatine in Wasser mit verschiedenen p_H-Werten.

Quellungskurven von **Bromsilberschichten** in Lösungen von verschiedenen p_H-Werten zeigen Abb. 9 und 10 nach S. E. SHEPPARD (5) und F. A. ELLIOTT.

Zur Messung der Quellung können zwei Veränderungen der Gelatine betrachtet werden:

1. Die Wasseraufnahme je Gramm Gelatine. Wägung der Substanz vor und nach dem Quellen (vgl. Abb. 8).

2. Die Volumenveränderung: Dickenmessung der Gelatineschicht.

Für die zweite Maßmethode ist von SHEPPARD (5) und ELLIOTT ein Dickenmesser mit Hebelübertragung auf den Ablesezeiger (Auxometer) konstruiert worden.

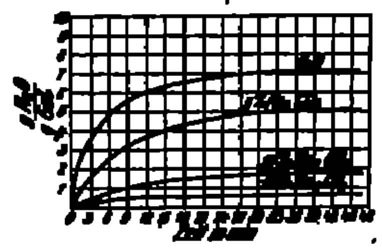


Abb. 9. Quellungsgeschwindigkeit einer Bromsilbergelatineschicht in Wasser und in alkalischer Lösung.



Abb. 10. Quellungsgeschwindigkeit einer Bromsilbergelatineschicht in 1-n HCl.

c) Korngrößenverteilung.

Die mikroskopische Betrachtung einer Emulsion zeigt, daß die Bromsilberkörner nicht gleich groß, sondern mehr oder weniger verschieden in Gestalt und Größe sind (s. z. B. Abb. 135 S. 282). Die Unterschiede sind abhängig von der Emulsion, und zwar sowohl bezüglich der Herstellungsart als auch bezüglich des Reifungsgrades. Aus diesem Grunde lassen sich keine absoluten Beziehungen zwischen Korngröße und Korneigenschaften verschiedener Emulsionen ermitteln. Um allgemein gültige Erkenntnisse zu gewinnen, ist es notwendig, statistische Resultate zu sammeln. Für diese Statistik ist die Bestimmung der Korngrößenfrequenz ein wichtiges Problem.

Die Resultate älterer Forscher wie V. BELLACH (1), SCHAUM (5) u. BELLACH sowie SHEPPARD (14) und MEES sind infolge der damaligen unvollkommenen optischen Hilfsmittel mehr qualitativer Art. Es wurde festgestellt, daß unempfindliche Emulsionen **im allgemeinen** Körner mit einem Durchmesser von ca. 1—2 μ, hochempfindliche Körner von 5—10 μ Durchmesser haben. Sodann wurde beobachtet, daß nicht nur die Körner verschiedener Emulsionen, sondern auch die Körner innerhalb einer Emulsion verschieden groß sein können. SHEPPARD (14, 79) und MEES z. B. unterschieden bei einer Imperial-Spezial-Emulsion zwei Größenklassen von Körnern, und zwar solche von 1 μ und solche von 3,5 μ Durchmesser.

Die exakte quantitative Erforschung des Problems der Korngrößenverteilung ist erst in neuerer Zeit mit Hilfe des modernen Mikroskops möglich geworden. Vor allem sind es die Arbeiten von WIGHTMAN (5—7), TRIVELLI und SHEPPARD (s. auch TRIVELLI (6) u. SHEPPARD), die hier bahnbrechend und grundlegend gewirkt haben. Vorher hatte bereits C. E. K. MEES (3) die Bedeutung der Kenntnis der Korngrößenverteilung in den Emulsionen erkannt und THE SVEDBERG (1) sowie SLADE (1) und HIGSON hatten die ersten Versuchsergebnisse aufzuweisen.

6. Untersuchungsmethoden der Korngrößenverteilung. Die Hauptaufgabe für WIGHTMAN, TRIVELLI und SHEPPARD war zunächst, geeignete Methoden zur Kornzählung und Abtrennung der Korngrößenklassen in dem Korngemisch einer Emulsion auszuarbeiten. Diese Methoden mußten bei möglichster Exaktheit nicht zu umständlich sein, denn mit ihrer Hilfe sollte ein ungeheures Zahlenmaterial gesammelt werden. Es wurde hauptsächlich mit Hilfe der

1. mikrographischen Analyse und weniger mit Hilfe der
2. Sedimentationsanalyse gearbeitet.

Die mikrographische Methode beruht im Prinzip auf der Zählung der Körner einer Emulsion neben ihrer gleichzeitigen planimetrischen Ausmessung auf einem Mikrophotogramm.

Um alle Körner (auch die kleinsten) bei den Bestimmungen zu erfassen, war es notwendig, die Methode bis zur höchstmöglichen Leistungsfähigkeit auszuarbeiten. Vor allem muß bei den starken Vergrößerungen auch ein sehr gutes Auflösungsvermögen verlangt werden.

WIGHTMAN, TRIVELLI und SHEPPARD arbeiteten mit einem ZEISS-Mikroskop, das einen aplanatischen Kondensor num. Ap. 1,40 und ein Bausch & Lomb-Objektiv $f = 1{,}9$ mm hatte. Außerdem wurde eine Ölimmersion num. Ap. 1,30 in Verbindung mit einem ZEISS-Kompensationsokular 6× benutzt. Später wurde das ZEISS-Okularsystem Homal IV verwendet. Dieses liefert ein größeres Bildfeld, so daß scharfe Bilder bis zu 20 × 25 qcm erhalten werden. Auf diese Weise kann man die doppelte Anzahl Körner als mit einem einfachen Okular photographieren. In nachstehender Tabelle sind die einzelnen Daten dieses optischen Systems verzeichnet:

Wellenlänge des verwendeten Lichtes	480 μμ
Num. Ap. des Systems	1,3—1,4
Theoretisches Auflösungsvermögen	0,19 μ
Vergrößerung auf Mattglas und Papier	2600 fach
Vergrößerung des Negative	4 fach
Gesamtvergrößerung	10 400 fach
Balgenlänge	56 cm
Gesamtfeld des Mikroskops auf dem Mattglas .	392,6 qcm (ca. 19,8 cm ⌀)
Teil des benutzten Gesamtfeldes	225,8 qcm = 12,7 × 17,78 qcm
Vergrößertes Feld	3612,8 qcm (ca. 67,8 cm ⌀)
Teil des benutzten vergrößerten Feldes	(24,8 × 29,5) qcm (ca. 30 cm ⌀)
Wirkliches Feld auf dem Objektträger	7,060 μ²

Die direkte Vergrößerung von 2600 betrug also nach der ABBEschen Berechnung das 3 bis 1½fache der erforderlichen. Das theoretische Auflösungsvermögen des Objektivs mit NA = 1,3 wird also schon bei dieser leeren — und erst recht bei der 4 mal stärkeren — Vergrößerung bestimmt ausgenutzt. Um möglichst monochromatisches Licht von 480 mμ zu erhalten, wurden die ultravioletten Strahlen durch ein Chininsulfatfilter, die übrigen Strahlen durch ein WRATTEN-H-Filter ausfiltriert. Bei dem hohen Brechungsexponenten des Bromsilbers erhält man so bei richtiger Belichtung und Entwicklung sehr kontrastreiche Abbildungen der Körner. Die Vergrößerungen der Negative wurden auf glänzendem Bromsilberpapier vorgenommen. Auf diesen Photogrammen wurden dann die Körner gezählt und planimetrisch ausgemessen. Hierbei erhielt jedes Korn eine Nummer; mit Hilfe eines Spezialmaßstabes wurde seine Größenklasse festgestellt. Dieser Maßstab war so beschaffen, daß verschiedene Grenzgrößenklassen-Einteilungen vorgenommen werden konnten. Die Grenzgrößen-

klassen unterschieden sich untereinander um 0,10 μ^2 oder um 0,20 μ^2. Sie erstreckten sich über ein Gebiet von 0,03—7,2 μ^2.

Da auf den für praktische Zwecke hergestellten photographischen Schichten die Körner viel zu dicht liegen, um gezählt werden zu können, müssen sog. **Einkornschichten** hergestellt werden. Hierfür wird eine normale Emulsion mit Gelatinelösung auf das 20—40fache verdünnt, und zwar derart, daß die Gelatinekonzentration ca. 3—5 % beträgt. Auf eine Spiegelglasplatte (ca. 100 qcm) werden 2—5 ccm der so verdünnten Emulsion möglichst gleichmäßig gegossen. Die begossenen Platten läßt man auf einer eisgekühlten, genau ausnivellierten Marmorplatte bzw. Spiegelglasplatte erstarren (vgl. auch S. 158).

Für die Abweichung von einer Größenklasse wurde ein mittlerer Fehler von ± 6,4 %, für die Abweichung von der mittleren Korngröße ein mittlerer Fehler von ± 2,8 % und für die Abweichungen der Kornzahlen pro Oberflächeneinheit ein mittlerer Fehler von ± 4 % gefunden.

Die **Sedimentationsanalyse** gründet sich auf der Formel von Stokes

$$f = 6\pi \cdot r \cdot v \cdot \eta .$$

Hierin bedeuten f den Widerstand eines kugligen Teilchens vom Radius r, das sich mit einer Geschwindigkeit v in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η bewegt. Für den Fall der Sedimentierung durch die Gravitation wird

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot h \cdot \eta}{2(s - s')g \cdot t}},$$

worin h die Fallhöhe,
s die Dichte der Teilchen,
s' die Dichte der Flüssigkeit,
g die Gravitationskonstante,
t die Zeit des Fallens

bedeutet.

Bei Anwendung der Sedimentationsmethode treten häufig Sekundäreinflüsse wie Koagulation der Teilchen usw. auf, welche die Versuchsergebnisse fälschen.

Auf besondere Art haben F. F. Renwick (6) und Sease und Baldsiefen (1), Sease und Renwick die Sedimentationsmethode angewandt, indem sie eine stark verdünnte, aber noch erstarrungsfähige Emulsion bei konstanter Temperatur sedimentieren ließen. Nach bestimmter Zeit wurde die Emulsion zum Erstarren gebracht und die verschiedenen Schichten mit den fraktionierten Kornarten herausgeschnitten. Diese Methode haben Renwick und Sease in ihrer Arbeit über den Jodsilbergehalt der Kornklassen verwendet (s. S. 18).

7. Korngrößenfrequenzfunktionen und Ergebnisse. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate über die Größenfrequenzverteilung der Körner in einer Emulsion werden für theoretische Betrachtungen folgendermaßen in Kurven usw. registriert:

Auf der Abszisse werden die Korngrößen im Flächenmaß μ^2, auf der Ordinate die zu den Abszissenwerten gehörigen Kornzahlen von je 1000 gezählten Körnern, also $^0/_{00}$ Körner der Größe $x \cdot \mu^2$ aufgetragen.

Für gewisse Zwecke ist eine andere Funktion der Größenfrequenz wichtig, und zwar die von einer Kornart ausgefüllte Fläche je Quadratzentimeter Platten- bzw. Filmfläche. Auf der Abszisse werden dabei die Durchmesser der Kornklassen in μ, auf der Ordinate die Flächen in $\mu^2 \cdot 10^{-6}$ je Quadratzentimeter Platte aufgetragen. Die y- (Ordinaten-) Werte erhält man, indem man die Ordinatenwerte der obigen Kurve (Körnerfrequenz der Größe $x \cdot \mu^2$ in $^0/_{00}$) mit den zu-

gehörigen mittleren Größenklassenwerten $\frac{\pi}{4}\mu^2$ (wenn μ der mittlere Größenklassendurchmesser ist), und, um einen Anschluß an die obige Kurve zu haben, mit $N = {}^1/_{1000}$ der Anzahl der Körner je Quadratzentimeter der Platte multipliziert.

In den folgenden Diagrammen ist immer die ausgezogene Kurve die Korngrößenfrequenzkurve, die gestrichelte Kurve die „Oberflächen-Frequenz"-Kurve. Wie aus Abb. 11—14 ersichtlich ist, haben die Kurven ein Maximum. Dieses Maximum hat für die mathematische Behandlung der Kurven große Bedeutung. In ihm steckt die am häufigsten vorkommende Korngröße. Für den Fall der Abb. 11 und 12 ist das Maximum bestimmbar; Abb. 13 jedoch zeigt ein Beispiel,

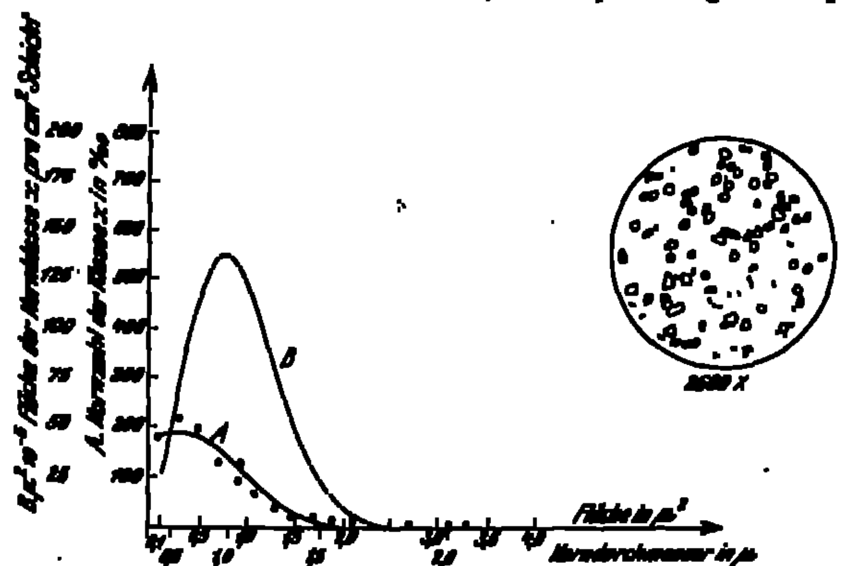


Abb. 11. Korngrößenverteilung in einer Emulsion; 1000 Körner ausgemessen (vgl. Text).
$N = 1{,}35 \cdot 10^9$ Körner · cm^{-2} $a = 0{,}004\ \mu^2$ bzw. $\delta = 0{,}0$[illegible] μ^2 bzw. (δ = mittlere Korngröße.)
A. $y = 190{,}8 \cdot e^{-1{,}87(x-0{,}[illegible])^2}$; B. $y' = C \cdot x \cdot e^{-1{,}87(x-0{,}[illegible])^2}$. $C = \frac{190{,}8 \cdot N}{1000}$.

wo das Maximum sich nicht mehr bestimmen ließ, weil — wie man sieht — das Maximum sich bei Korngrößen befindet, die unterhalb des Auflösungsvermögens des Aufnahmeobjektivs liegen.

Die theoretische Behandlung der Kurven hatte zwei Ziele: Erstens mußten die experimentell gefundenen Kurven durch mathematische Funktionen wiedergegeben werden, und zweitens sollten diese Funktionen gewissermaßen Gesetze der Präzipitation und Dispersion ausdrücken. Dies führte zu immer umfangreicherer Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, zumal ja schon aus der Form der Kurven die Exponentialfunktion als Wahrscheinlichkeitsfunktion sichtbar in die Augen springt.

Die grundlegenden Funktionen der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind die Formeln des GAUSSschen Fehlergesetzes. Daher wurde zunächst versucht, die Versuchsresultate mit diesen relativ einfachen Funktionen wiederzugeben. Es gelang dies auch z. T.; mit einer modifizierten Form der GAUSSschen Fehlerfunktion läßt sich der größte Teil der Versuchsdaten in recht guter Annäherung darstellen:

$$y = C \cdot e^{-K(x-a)^2}. \tag{1}$$

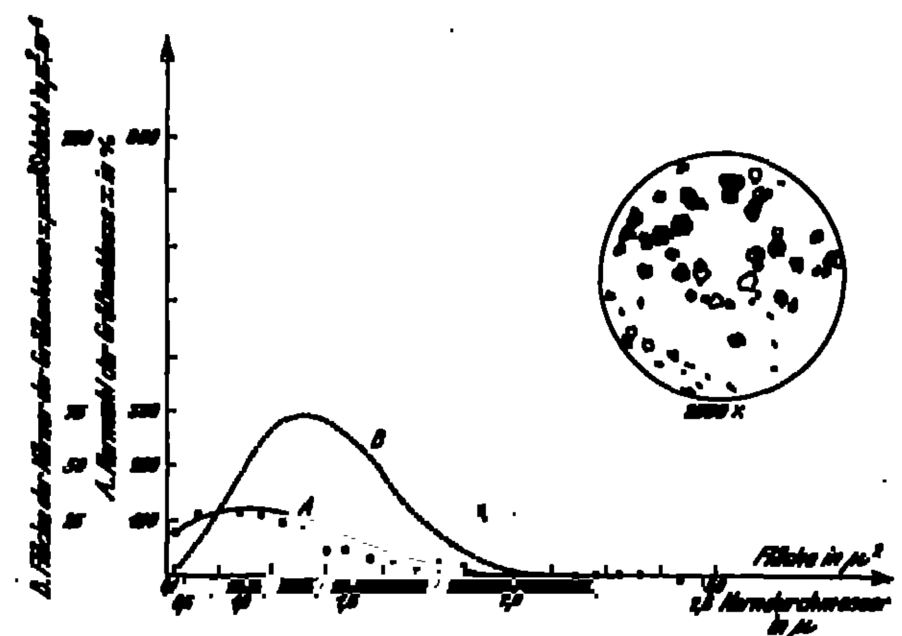


Abb. 12. Korngrößenverteilung in einer Emulsion: 2184 Körner ausgemessen (vgl. Text).
$N = 5,71 \cdot 10^{[illegible]}$ Körner $\cdot$ cm^{-2} (Schicht); A. $y = 180 \cdot e^{-0,31(x-0,88)^2}$; B. $y' = C \cdot x \cdot e^{-0,31(x-0,88)^2}$;
$C = \frac{180 \cdot N}{1000}$; $\bar{s} = 1,04\ \mu^2$.

Die Emulsionen der Abb. 11—13 sind Versuchsemulsionen ähnlicher Herstellungsart.

Empfindlichkeiten: 1 (Abb. 13) : 5 (Abb. 11) : 10 (Abb. 12).
γ_∞: 1,90 2,19 2,27

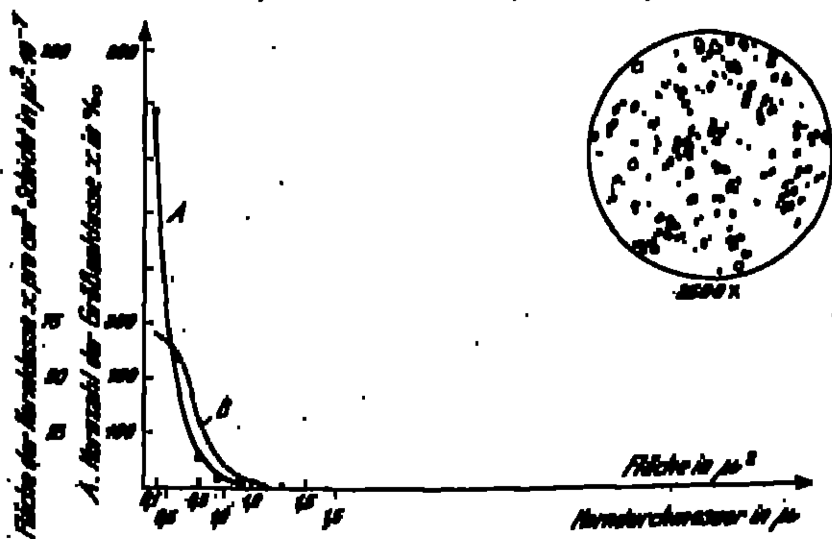


Abb. 13. Korngrößenverteilung in einer Emulsion: 1680 Körner ausgemessen (vgl. Text).
$N = 10,38 \cdot 10^{[illegible]}$ Körner $\cdot$ cm^{-2}; A. $y = 1286,5 \cdot e^{-4,18 \cdot x}$; B. $y' = C \cdot x \cdot e^{-4,18 \cdot x}$; $C = \frac{1286,5 \cdot N}{1000}$

In dieser Formel bedeutet:

y die Anzahl der Körner (in $^0/_{00}$ gezählter Körner) der Größe s,

s die Korngröße bzw. Korngrößenklasse (in μ^2),

C die Maximumordinate, d. h. die Anzahl der am häufigsten vorkommenden Größenklasse,

a die am häufigsten vorkommende Größenklasse, d. h. das zu C gehörige s, denn $\lim\limits_{s=a} y = C \cdot e^{-K(s-a)^2} = C \cdot e^0$; $\lim\limits_{s=a} y = C$,

K eine Konstante.

Diese Funktion kann natürlich nur angewandt werden, wenn sich die Maximumordinate bestimmen läßt. Wie oben bereits erwähnt wurde, und wie Abb. 13 zeigt, ist dies jedoch nicht immer möglich, und zwar besonders bei

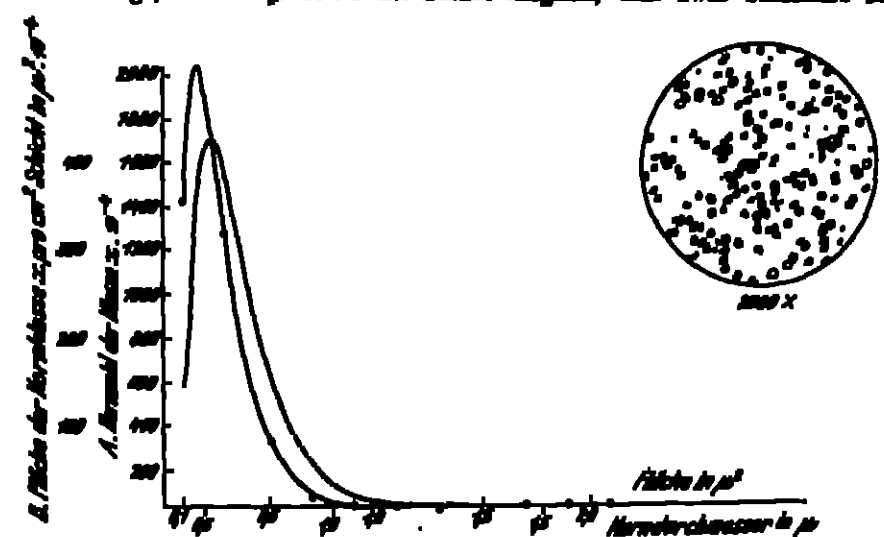


Abb. 14. Korngrößenverteilung in einer Diapositiv-Emulsion ([illegible]-Lumière): 17 [illegible] Körner ausgemessen.
A. $y = C \cdot e^{-K(\ln s - a)^2}$; B. $y' = C' \cdot s \cdot e^{-K(\ln s - a)^2}$.
$C = $ [illegible] $\cdot 10^4$, $K = 1{,}50$, $a = -1{,}715$. [illegible]

feinkörnigen Emulsionen. In diesen Fällen kann die obige Formel durch folgende ersetzt werden:

$$y = C \cdot e^{-Ks}, \tag{2}$$

worin bedeuten

y die Anzahl der Körner der Größe s,

C den Schnittpunkt zwischen Kurve und y-Achse, (eigentlich der y-Wert für $s = 0$, denn $\lim\limits_{s=0} y = C$),

K eine Konstante,

s die Korngröße bzw. die Korngrößenklasse.

Die Konstanten K wurden zunächst empirisch nur ungefähr bestimmt und dann nach der Methode der kleinsten Quadrate den Kurven angenähert, um beobachtete und berechnete Kurve möglichst zur Deckung zu bringen.

Die Oberflächengrößenkurven berechnen sich aus diesen Formeln nach dem oben Gesagten zu (3) und (4):

$$y' = \frac{N}{1000} \cdot \frac{\pi}{4} s^2 \cdot y = \frac{N}{1000} \cdot \frac{\pi}{4} \mu^2 \cdot C \cdot e^{-K(s-a)^2}. \tag{3}$$

Hierin bedeuten:

y' die Oberfläche, die von der Kornklasse x mit dem Korndurchmesser μ bedeckt wird, je Quadratzentimeter Schicht (y — Achse),
N die Gesamtanzahl Körner je Quadratzentimeter Schicht,
μ den Durchmesser der Körner der zu y bzw. y' gehörigen Korngrößenklasse (x — Achse),
C die Maximumordinate,
α das am häufigsten vorkommende μ,
K eine Konstante,
y die Größenfrequenz.

$$y' = \frac{N}{1000} \cdot \frac{\pi}{4} x^2 \cdot y = \frac{N}{1000} \cdot \frac{\pi}{4} \mu^2 \cdot C \cdot e^{-Kx}. \tag{4}$$

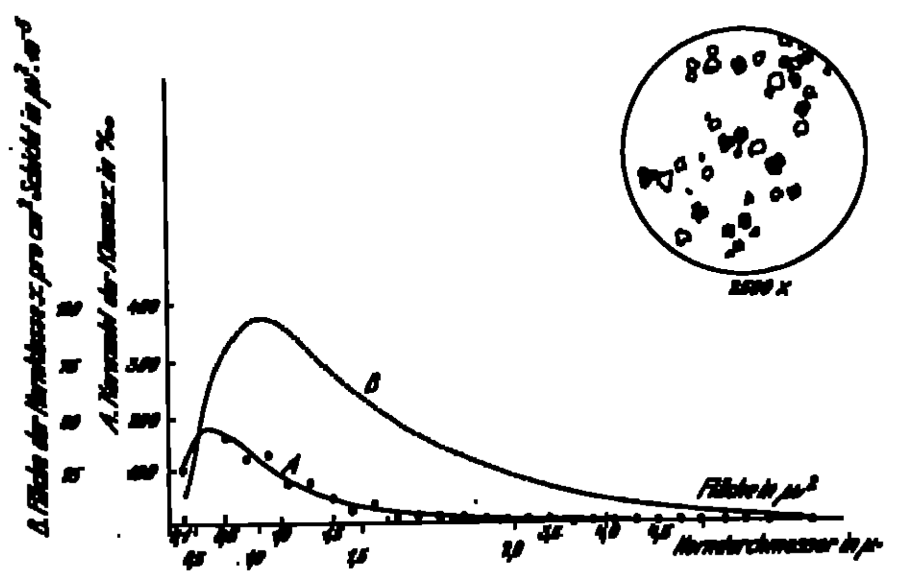


Abb. 12. Korngrößenverteilung in einer Emulsion; [illegible] Körner ausgemessen (vgl. Text).

A. $y = \frac{C}{x - x_0} \cdot e^{-K(\log(x - x_0) - a)^2}$. $C = 107{,}12$; $K = 4{,}56$; $a = 0{,}076$; $x_0 = -0{,}117$,

B. $y' = \frac{C \cdot x}{x - x_0} \cdot e^{-K(\log(x - x_0) - a)^2}$. $\bar{x}_{gem.} = 0{,}960\,\mu^2$; $\bar{x}_{berech.} = 0{,}916\,\mu^2$.

Hier bedeuten:

y' die Oberfläche, die von der Kornklasse x mit Korndurchmesser μ bedeckt wird, je Quadratzentimeter Schicht (y-Achse),
N die Gesamtanzahl Körner je Quadratzentimeter Schicht,
μ den Durchmesser der Kornklassen (x-Achse),
C den Schnittpunkt Kurve y-Achse (y für $x = 0$),
K eine Konstante.

Abb. 12 zeigt die Anwendung der Formeln auf eine Emulsion mittlerer Korngröße, während die Abb. 11 und 13 ziemlich feinkörnige Emulsionen darstellen.

Daß die besprochenen Formeln noch nicht völlig den Tatsachen entsprechen, wird ersichtlich, wenn man die Logarithmen der Frequenzen als Ordinate aufzeichnet. Die Formeln geben in diesem Fall (umgekehrte) Parabeln, und dies entspricht in vielen Fällen durchaus nicht den Versuchsergebnissen. Es war

daher die Aufgabe, eine allgemeiner gültige Funktion zu finden. Man erhielt eine solche in der Form

$$y = C \cdot e^{-K(\ln s - a)^2}. \qquad (5)$$

Die Formel entspricht in ihrem Bau ganz der oben besprochenen ersten Formel, nur kommt jetzt statt der Variablen s im Exponenten, der Logarithmus von s vor. Dieser Formeltypus gibt die Daten für die verschiedensten Emulsionen am besten wieder, hat also die universellste und damit größte Bedeutung von den bisher benutzten Funktionen.

Eine weitere Eigenschaft in bezug auf Allgemeingültigkeit zeigt die Formel insofern, als für s (den Korndurchmesser) die zugehörige Kornfläche, also $\pi \cdot s^2$, gesetzt werden kann und dabei die Formel leicht in ihre alte Form verwandelt werden kann:

$$y = C \cdot e^{-K(\ln \pi \cdot s^2 - a)^2}$$

$$y = C \cdot e^{-K(\ln \pi + 2 \ln s - a)^2}$$

und somit

$$y = C \cdot e^{-K'(\ln s - a')^2}$$

wenn

$$K' = K \cdot \sqrt{2} \quad \text{und} \quad a' = \frac{a - \ln \pi}{2}$$

gesetzt wird. Es sind also nur die Konstanten zu ändern, wenn man von der Korngrößenfrequenz- zur Oberflächenfrequenzkurve übergehen will. Bei den oben besprochenen Formeln ist diese Zurückverwandlung in die alte Grundform, wenn man statt des Korndurchmessers die Kornfläche einsetzt, nicht möglich. Deshalb mußte bei ihrer Anwendung zur Berechnung der Oberflächenfrequenzkurven der Umweg über die Formeln 3 und 4 genommen werden.

Beispiele für die Anwendung der Formel 5 zeigen die Abb. 14 und 15.

Aus den Kornverteilungskurven lassen sich also folgende statistische Daten gewinnen:

1. die mittlere Größe der Körner.
2. die Anzahl Körner je Quadratzentimeter.
3. die maximale Größe der Körner.
4. die mittlere Masse und das mittlere Volumen der Körner.
5. die mittlere Dicke der Körner.

In Tabelle 13 sind die Daten für eine Anzahl verschiedener Emulsionen zusammengestellt:

Tabelle 13. Daten für eine Anzahl verschiedener Emulsionen.

Emulsionsbezeichnung	N Körner/qcm	g Ag-Haloid pro qcm	Proz. Ag-Haloid pro qcm	Durchschnittliche Korngröße		γ_∞ Maximale Steilheit der S-Kurve	Maximale erreichbare Dichte
				Durchmesser μ	Projizierte Oberfläche in μ^2		
Process A	$4{,}30 \cdot 10^9$	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	21,4	0,253	0,115	4,05	7,5
Process B	$0{,}668 \cdot 10^9$	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	23,6	0,844	0,560	4,85	6,2
Process C	$3{,}06 \cdot 10^9$	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$	25,4	0,874	0,60	4,57	7,3
Positiv-Emulsion	$1{,}85 \cdot 10^9$	$2{,}70 \cdot 10^{-4}$	26,8	0,704	0,389	4,22	5,1
Medium speed A	$2{,}11 \cdot 10^9$	$1{,}31 \cdot 10^{-3}$	22,4	0,757	0,450	1,30	5,5
Medium speed B	$0{,}94 \cdot 10^9$	$1{,}30 \cdot 10^{-3}$	22,5	0,799	0,502	1,22	4,2
Medium speed C	$1{,}50 \cdot 10^9$	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	22,9	1,41	1,567	1,62	5,7
High speed A	$0{,}656 \cdot 10^9$	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	27,1	0,966	0,732	1,09	5,2
High speed B	$0{,}478 \cdot 10^9$	$1{,}47 \cdot 10^{-3}$	23,7	1,67	2,198	0,922	3,7
Versuchsemuls. Nr. 1	$5{,}69 \cdot 10^9$	—	—	0,461	0,167	2,42	—
Versuchsemuls. Nr. 2	$1{,}66 \cdot 10^9$	—	—	0,950	0,710	2,61	—

Fortsetzung der Tabelle 13.

Emulsionsbezeichnung	Durchschnittliche Korngröße					Maximale Korngröße, Grenzschicht in μ^2	σ	K	α
	Vol. in μ^3 (Kugel)	Gewicht in $g \cdot 10^{-12}$	Dicke in μ		Dicke: Durchmesser				
			für Kugeln	für Platten					
Process A	0,0301	0,195	0,386	0,262	1:1	1,2	4000	5,81	—
Process B	0,317	2,05	0,846	0,566	1:1	1,6	340,4	8,95	0,555
Process C	0,0711	0,46	0,710	0,767	1:1,2	3,2	280,7	4,72	0,030
Positivemulsion . .	0,0726	0,47	0,518	0,187	1:3,8	2,2	572,5	2,52	—
Medium speed A . .	0,0889	0,575	0,554	0,198	1:2,8	6,2	1008,0	2,95	—
Medium speed B . .	0,212	1,38	0,740	0,424	1:1,9	6,2	270,9	4,27	0,533
Medium speed C . .	0,173	1,12	0,691	0,110	1:12,8	8,4	221,0 / 32,2	4,27 / 12,20	0,7110 / 1,800
High speed A . . .	0,318	2,06	0,846	0,435	1:2,2	8,6	110,2 / 210,9	0,852 / 3,63	— / —
High speed B . . . (s. Abb. 16)	0,476	3,08	0,976	0,216	1:7,7	12,6	200,0 / 30,3	2,78 / 6,45	0,758 / 2,046
Versuchsemuls. Nr. 1	—	—	—	—	—	1,4	2575,3	4,75	—
Versuchsemuls. Nr. 2	—	—	—	—	—	2,8	235,2	3,06	0,575

Processplatten = Photomechanische Platten (vgl. z. B. Agfa „Reproduktion“, S. 177).
Medium speed entspricht z. B. Agfa „Tiefdruck“ (vgl. S. 169).

In der 7. und 8. Spalte der oberen Hälfte der Tabelle 13 sind die γ-Werte bei Ausentwicklung und die dabei erreichten maximalen Dichten verzeichnet.

Wightman, Trivelli und Sheppard nehmen an, daß die zuletzt besprochene Funktion deshalb die Versuchsergebnisse so universell wiedergibt, weil sie die Vorgänge bei der Emulsionierung, also bei der Kornbildung, mathematisch erfaßt. Sie stellen sich die Entstehung der Körner folgendermaßen vor:

Beim Eintragen der Silberlösung in das Halogensalzgemisch bilden sich durch Zusammentritt eines Ag-Ions mit einem Br-Ion primär AgBr-Moleküle. Die Bromsilbermoleküle vereinigen sich zu den primären Kolloidteilchen und diese wieder zu größeren „Sekundär“teilchen, d. h. den Körnern. Die Bildung der AgBr-Moleküle, der Primär- und der Sekundärteilchen wird eine Funktion der Zusammenstöße der Ionen bzw. der Moleküle oder Primärteilchen untereinander sein. Die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße ist aber eine Funktion der Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Reaktionsteilnehmer; schließlich ist die Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell eine Fehlerfunktion von der Art der besprochenen Typen.

Bei der mathematischen Durchrechnung der Verhältnisse kommt man, wenn man noch die Annahme macht, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Teilchen proportional ihrer jeweiligen Größe, d. h. ihrer Oberfläche ist, zu der logarithmischen Form der Frequenzfunktion.

Diese Darstellung ist natürlich idealisiert. Sie gilt gewissermaßen für den idealen Fall der Emulsionierung, der durch keine Überlagerungs- oder andere Effekte beeinflußt wird. In Wirklichkeit sind viele derartige Einflüsse möglich:

1. durch Veränderungen während der Emulsionierung;

2. durch Änderungen des Verhältnisses AgBr : AgJ usw. Dementsprechend sind Größenverteilungen gefunden worden, die mit den besprochenen Funktionen bisher nicht mathematisch dargestellt werden konnten. Die bisherigen Resultate (s. auch Loveland [1] und Trivelli) zeigen eine starke Abhängigkeit der Größenfrequenzkurven von den beiden angegebenen Faktoren.

Werden zwei verschiedene Emulsionen gemischt, so erhält man, wie vorauszusehen ist, die Übereinanderlagerung zweier Frequenzkurven mit zwei Maxima. Abb. 16 zeigt ein Beispiel für diesen Fall.

Wie sich experimentell ergibt, ist die Korngröße kein eindeutiges Kriterium für die Kornempfindlichkeit. Dies ist einleuchtend, wenn man bedenkt, daß die Kornempfindlichkeit von vielen Faktoren abhängt, von denen die Korngröße nur einer ist. In der Hauptsache dürfte die verschiedene Größe bzw. Verteilung der Reifkeime den Korngrößeneffekt überlagern bzw. zum Teil völlig vernichten (wenn ein kleines Korn empfindlicher als ein größeres ist). Durch die Korngröße wird allein die Wahrscheinlichkeit, daß das Korn vom Licht getroffen wird, bedingt. Wie dieses Licht für die Entwickelbarkeit ausgenutzt wird, ist unabhängig von der Korngröße; somit ist mit der Bestimmung der Korngrößenfrequenz allein das Problem noch nicht gelöst.

Das bisher Gesagte läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Gradation einer Emulsion ist in weitem Maße von der Verteilung der in ihr enthaltenen Korngrößen abhängig.

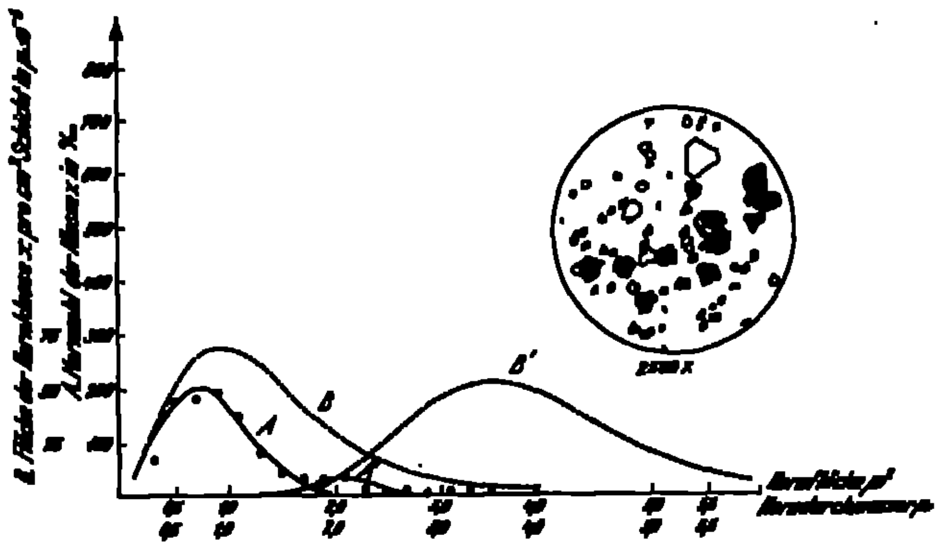


Abb. 16. Korngrößenverteilung in einer höchstempfindlichen Emulsion (Kodak, High speed B): 600 Körner ausgemessen.

$N = 4{,}78 \cdot 10^8$ Körner $\cdot$ cm^{-2}, $\quad \bar{x} = 2{,}150\ \mu^2$.

A. $y = 309 \cdot e^{-3{,}78(x-0{,}780)^2}$, $\quad y_1 = 52{,}26 \cdot e^{-0{,}48(x-2{,}045)^2}$.

B. $y' = C \cdot x^2 \cdot e^{-3{,}78(x-0{,}780)^2}$, $\quad y_1' = C_1 \cdot x^2 \cdot e^{-0{,}48(x-2{,}045)^2}$.

$C = y_0' \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{N}{1000}$. $\quad C_1' = y_{1,0}' \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{N}{1000}$.

2. Mit steigender Empfindlichkeit einer Emulsion nimmt die durchschnittliche Korngröße und die Verschiedenheit der Korngröße zu (Tabelle 13, Spalte 5). Unempfindliche Emulsionen haben einheitlichere Körner als hochempfindliche (z. B. Abb. 14 und 16).

3. Mit steigender Empfindlichkeit bzw. mit steigender Korngröße und Verschiedenheit der Korngröße wird die Gradation (der Inertiawinkel γ) flacher (Tabelle 13, Spalte 7).

4. Die Verteilung der Korngröße wird in großer Annäherung durch Exponentialfunktionen folgender Art dargestellt:

a) $$y = C \cdot e^{-Kx},$$

b) $$y = C \cdot e^{-K(x-a)^2},$$

c) $$y = C \cdot e^{-b(\ln x - a)^2},$$

worin y die Anzahl der Körner der Größe s ist (vgl. oben). Die Formel c hat die umfassendste Gültigkeit der drei Funktionen.

5. Zwei Emulsionen verschiedener Herstellungsart können bei wesentlich verschiedener Empfindlichkeit gleiche mittlere Korngröße haben. Daraus folgt: alle Sätze (mit Ausnahme von 4) sind nur auf Emulsionen ein und derselben Herstellungsart anzuwenden.

d) Der Kristallcharakter der Bromsilberkörner und Adsorptionserscheinungen am Korn.

Der Aufbau der Bromsilberkörner war lange Zeit ein umstrittenes Problem. Wohl konnte leicht vermutet werden, daß die großen Sechsecke bzw. abgestumpften Dreiecke, die das mikroskopische Bild einer hochgereiften Emulsion zeigt, kristallinische Struktur haben, doch war man über die Natur der kleinen Körner, bei denen selbst bei stärkster Vergrößerung keine regelmäßigen Umrisse zu erkennen sind, völlig im unklaren. BELLACH und SCHAUM, LÜPPO-CRAMER, SHEPPARD und MEES, KROHN u. a. stellten bereits vor 1910 die kristallinische Struktur der Bromsilberkörner fest.

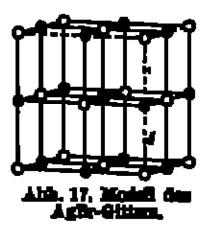


Abb. 17. Modell des AgBr-Gitters.

6. Röntgenographische Ergebnisse. Völlige Sicherheit ergab jedoch erst die Röntgenspektroskopie. 1921 stellte R. B. WILSEY (1) fest, daß alle, auch die kleinsten Teilchen einer Emulsion, im regulären System kristallisiertes Bromsilber darstellen.

Die beobachteten Linienintensitäten des Röntgenspektrogramms nach LAUE beim Chlorsilber entsprechen denen einer NaCl-Struktur (einem einfachen Kubus). Für die Kantenlänge des Elementarkubus, der 4 AgCl enthält, fand WILSEY $a = 5{,}56$ ÅE. Spätere Werte sind 5,52 ÅE. und 5,540 ÅE.

Beim Bromsilber deuten die Linienintensitäten ebenfalls auf das kubische reguläre System. Die Kantenlänge des Elementarkubus wurde zu $a = 5{,}78$ ÅE. und 5,768 ÅE. gemessen. Ein Modell dieses Gitters (wie auch des Chlorsilbers) stellt Abb. 17 dar. An Stelle der schwarzen und weißen Kugeln sind Silberionen und Bromionen zu denken.

Komplizierter als das AgCl- und AgBr-Gitter ist das Jodsilber-Gitter. Das Jodsilber hat nämlich bei 146° C einen Umwandlungspunkt, wo es von der hexagonalen Kristallform in die reguläre übergeht. Man findet Kristalle mit einfacher Brechung in der Richtung einer Hauptachse. Entsprechend ihrer Flächenentwicklung sind sie isomorph mit dem hexagonalen Zinkit (ZnO). Hiermit stimmen die Ergebnisse von AMINOFF (1) überein, der aus seinen LAUE-Diagrammen für das Jodsilber die hexagonale Kristallform fand. Andererseits ergaben die Röntgendiagramme von WILSEY (1), die mit Jodsilber-Kristallpulver aufgenommen wurden, die kubische Form für das Jodsilbergitter, wahrscheinlich vom Typus des ZnS oder des Diamanten. Dieser Befund wird von DAVEY (1) und WYCKOFF (1) bestätigt. WILSEY konnte dann weiter seine Beobachtungen noch vervollkommnen, indem er das kubische Gitter von der Struktur des Diamanten unterhalb von 146° C für Jodsilber sicher feststellte. Fällungen von Jodsilber bei gewöhnlicher Temperatur müssen nach den LAUE-Diagrammen aus einem Gemisch der beiden Kristallformen bestehen. Die hexagonale Form überwiegt dabei. Bei der Fällung in Gelatine besteht die Möglichkeit, daß das Jodsilber erst in seiner instabilen hexagonalen Form ausfällt und langsam beim Kochen usw. in seine stabile, kubische Kristall-

form übergeht. Die Kantenlänge des elementaren Hexaeders ist 4,508 ÅE. Das kristallographische Achsenverhältnis $a : c$ wurde von WILSEY zu 1 : 1,633 ± 0,008 gefunden, während die Theorie 1 : 1,6393 ergibt.

9. Mischkristalle. Von besonderer Bedeutung für die Photographie sind die Mischkristalle, da ja die technischen hochempfindlichen Platten stets Jodsilber enthalten. Diapositivschichten bestehen häufig aus Chlor-Bromsilber.

Für dieses zeigte bereits KÜSTER (*1*), daß bei gemeinsamer Ausfällung von AgBr und AgCl beide homogene Mischkristalle, in denen AgCl und AgBr in allen Verhältnissen vorkommen, bilden. Die Gitterkonstante ändert sich dabei proportional mit der Konzentration der einzelnen Komponenten (Abb. 18).

Jodsilber und Bromsilber bilden nach THIEL homogene Mischungen bis zu 30 Mol. % Jodsilber. Die meisten solcher Mischungen zeigen das Vorhandensein von zwei Kristallgittern: dem einfachen kubischen, für Bromsilber charakteristischen und dem hexagonalen Typ des Jodsilbers. Das kubische Gitter hat hierbei eine dem reinen Bromsilbergitter gegenüber etwas größere, das hexagonale eine dem Jodsilbergitter gegenüber etwas verringerte Gitterkonstante. Die Umwandlung in hexagonales oder reguläres Jodsilber mit Diamantstruktur erfolgt bei ca. 60 % Jodsilber. In photographischen Emulsionen sind normalerweise nicht mehr als 5 % Jodsilber vorhanden. Dieses Jodsilber ist jedoch nicht auf alle Körner gleichmäßig verteilt, sondern die großen Körner enthalten relativ zu den kleinen mehr Jodsilber. Von WILSEY wurde auch festgestellt, daß die Ag_2S-Keime, die sich bei der Reifung an den Körnern bilden, in das AgBr-Gitter eindringen.

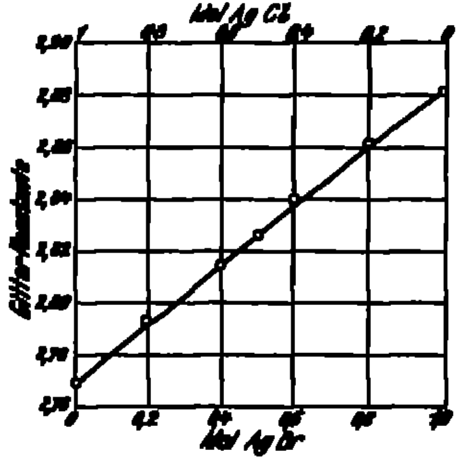


Abb. 18. Die Abhängigkeit der Gitterkonstante für den Mischkristall AgCl-AgBr von dem Mischungsverhältnis AgCl : AgBr. (Ordinate = Gitterkonstante · 0,5.)

SHEPPARD und TRIVELLI haben darauf hingewiesen, daß durch Beeinflussung der Gitterenergie das Jodsilber für die Brom-Jodsilber-Kristallbildung wie ein Kristallisationskatalysator wirken könnte. In reinen Bromsilberemulsionen erhält man bekanntlich nur sehr schwer Halogensilberkristalle von einer Größe, wie sie in Jod-Bromsilberemulsionen mit Leichtigkeit herzustellen sind.

10. Kristallformen. Die äußeren Formen der in den Emulsionen beobachteten Halogensilberkristalle sind sehr verschieden. Allerdings können noch viel mehr Variationen in dieser Beziehung aus ammoniakalischen Bromsilberlösungen erhalten werden.

In den Emulsionen lassen sich die Kornarten bezüglich ihrer äußeren Gestalt in drei Hauptklassen einteilen:

1. Kristalle, die ziemlich gleichmäßig in 3 Dimensionen gewachsen sind. (Im Mikrophotogramm erscheinen diese Körner dunkel, daher die Bezeichnung „dunkle Körner".)

2. Kristalle, die vorzugsweise nach der zweiten Dimension gewachsen sind: Tafeln.

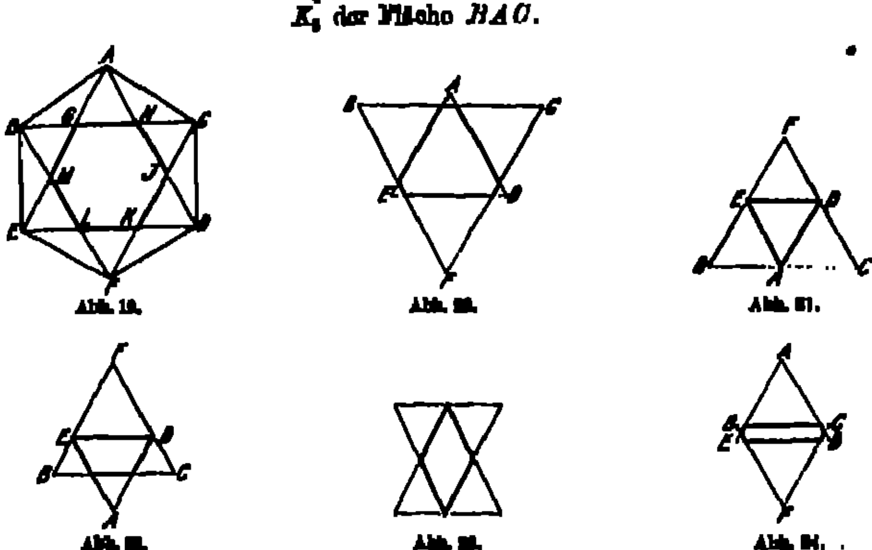
3. Kristalle, die hauptsächlich in einer Richtung gewachsen sind: Nadeln.

Alle beobachteten Formen sind Variationen des Oktaeders. Sie lassen sich sämtlich aus der Oktaederform ableiten. SHEPPARD und TRIVELLI wandten auf das Kristallwachstum die CURIEsche Vorstellung an. Nach CURIE wird das

Kristallwachstum nach den verschiedenen Richtungen durch Oberflächenkräfte bedingt, die für ungleichwertige Flächen des Kristalls verschieden sind. Die Oberflächenkräfte können proportional den Kapillaritätskonstanten zwischen Kristall und Mutterlauge gesetzt werden. Von diesem Standpunkt aus kommen die einzelnen Kristallformen des Bromsilbers folgendermaßen zustande:

Aus der Grundform des Oktaeders (Abb. 19), das im Gesichtsfeld des Mikroskops als Sechseck erscheint, entwickelt sich ein tafelförmiger Kristall, wenn z. B. die Kapillaritätskonstanten

	K_1 der Fläche AED
und	K_2 der Fläche BCF
viel kleiner sind als	K_3 der Fläche ACD,
	K_4 der Fläche CDF,
	K_5 der Fläche BAC.


Abb. 19. Abb. 20. Abb. 21.
Abb. 22. Abb. 23. Abb. 24.
Abb. 19—24. Bromsilberkristallformen.

Eine gleichseitig reguläre Sechsecktafel entsteht, wenn $K_1 = K_2$; $K_3 = K_4$; $K_5 = K_6 = K_7 = K_8$ und $K_1 < K_3$. Die Tafeln sind um so dünner, je größer das Verhältnis $\frac{K_3}{K_1}$ ist. Für eine Versuchsemulsion wurde als Mittelwert $\frac{K_3}{K_1} = 14$ gefunden.

Die andere, sehr häufig in Emulsionen zu beobachtende Kristallform des abwechselnd ungleichseitigen, sonst aber regulären Sechsecks (Abb. 20) wird offenbar gebildet, wenn:

$$K_1 = K_2;\ K_3 = K_5 = K_7;\ K_4 = K_6 = K_8$$
und
$$K_1 < K_3 < K_4 < 2K_3\,.$$

Für $K_4 > 2K_3$ ergibt sich die häufig beobachtete dreieckige Tafel (Abb. 21).

Auch die Bildung von trapezförmigen Tafeln (Abb. 22) läßt sich nach dem gegebenen Prinzip erklären, wenn:

$$K_1 = K_2,\ K_3 = K_5 = K_7 = K_8,\ K_4 = K_6,$$
$$K_1 < K_3 \text{ und } K_4 > 2K_3.$$

Ebenso lassen sich seltener beobachtete Formen von Rhomben (Abb. 23) erklären.

Nicht so häufig wie tafelförmige Kristalle, doch durchaus nicht selten treten in Emulsionen nadelförmige Kristalle auf. Eine solche Nadel bildet sich, wenn die freie Energie der Basis des Kristalls größer ist als die der Prismenflächen, so daß der Kristall am schnellsten in der Richtung der Basis wächst. Aus der oktaedrischen Grundform entsteht eine Nadel, wenn zwei aneinandergrenzende Seitenflächen schneller wachsen als die anderen Seitenflächen. Die Bedingungen hierfür sind z. B.

$$K_1 = K_2;\ K_3 = K_4 = K_6 = K_7;\ K_5 = K_8;\ K_3 < K_5 \quad \text{(Abb. 24).}$$

Aus ammoniakalischen Bromsilberlösungen lassen sich tafelförmige Zwillingskristalle züchten, wie sie Abb. 25 zeigt.

11. Richtung der Kristalle in der Schicht. Da die Mehrzahl der Körner einer Emulsion aus Tafeln besteht — denn die obenerwähnten „dunklen Körner" findet man selten —, so werden voraussichtlich die Körner in den photographischen Schichten gerichtet sein. Durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitsgesetze auf diesen Fall errechnete zuerst SILBERSTEIN (*1*), daß in einer gewöhnlichen, technischen Plattenschicht 90,5% aller flachen Körner in Winkeln zwischen 0—45° und die übrigen 9,5% in Winkeln zwischen 45—90° gegen die Oberfläche der Schicht geneigt sind.






Abb. 25. Zwillingskristalle von AgBr aus ammoniakalischer AgBr-Lösung.

In neuester Zeit ist durch röntgenographisch-photometrische Untersuchungen nach H. MEYER (*1*) diese Faserstruktur des Bromsilbers in photographischen Schichten nachgewiesen worden.

Fallen Röntgenstrahlen auf einen Kristall, so wirken die Gitterebenen als Reflexionsebenen bzw. als Interferenzebenen. Auf einer hinter dem Kristall befindlichen photographischen Schicht erhält man daher die bekannten Schwärzungspunkte des LAUE-Diagramms. Verwendet man statt des einzelnen Kristalls Kristallpulver, so erscheinen statt der einzelnen Maxima zusammenhängende Ringe (Methode von DEBYE und SCHERRER), da jetzt die Reflexionsgitterebenen im Gegensatz zum einzelnen Kristall unter allen möglichen Winkeln zueinander liegen. Ein Mittelding ergibt sich, wenn die Röntgenstrahlen auf ein Kristallgemisch fallen, in dem die z. B. tafelförmig ausgebildeten Kristalle bezüglich ihrer Ebenen weitgehend parallel zueinander angeordnet sind. In diesem Falle werden auf dem Röntgendiagramm Schwärzungsringe mit Reflexionsmaxima erscheinen. Dies ist in der Tat bei Streifendiagrammen von photographischen Schichten der Fall, d. h. es ergibt sich eine Faserstruktur der Schichten (s. Abb. 26a u. b). Die Schwärzungs- bzw. Intensitätsverteilung längs der einzelnen Ringe stellt ein Maß für die Verteilung der reflektierenden Netzebenen der Kristalle auf die verschiedenen Neigungen gegen die Unterlage dar. Aus der Lage der Maxima der Faserdiagramme kann die Richtung der reflektierenden Netzebenen gegen die Unterlage, d. h. die Orientierung der Einzelkriställchen gegen die Unterlage, ermittelt werden.

Aus den Abb. 26a u. b ist direkt zu ersehen — die genauere, zahlenmäßige Auswertung bestätigt dies —, daß vornehmlich die Oktaederflächen (1, 1, 1,-Ebenen) der Kristalle parallel zur Schichtfläche liegen, denn nur in Ring 3 ist ein Maximum in der durch die Faserachse und den Röntgenstrahl bestimmten Nullmeridianebene (vgl. die Pfeilrichtung an den Abb. 26a u. b) zu sehen. —

Die Untersuchungen wurden an ca. 160 übereinandergelagerten, von ihrer Unterlage losgelösten Schichten von HAUFF-Ultrarapidplatten vorgenommen (Dicke des Schichtenpaketes ca. 1 mm, Fläche 3 × 5 qmm).

Übrigens ergaben auch auf einer festen Unterlage eingetrocknete Gelatineschichten ein ausgesprochenes Faserdiagramm.

19. Ionenadsorption am Korn. Aus der Erkenntnis, daß die Bromsilberkörner in der Emulsion kristallinisches Gefüge haben, also Ionengitter darstellen, lassen sich einige Folgerungen ziehen.

In einem Kristallgitter üben die Ionen nach allen Richtungen des Raumes elektrostatische Kraftwirkungen aus. An der freien Oberfläche eines Kristalls müssen daher in den Raum, der an den Kristall angrenzt, freie, unabgesättigte Kraftkomponenten, „Teilvalenzen" der Oberflächenionen herausragen. Sind nun in dem angrenzenden Raum freie Ionen einer Elektrolytlösung, so werden die negativen Oberflächenionen des Kristallgitters — beim AgBr-Kristall also die Oberflächen-Br'-Ionen (vgl. die schematische Darstellung Abb. 27) auf die positiven Ionen der Elektrolytlösung, und die positiven (Ag·) Oberflächenionen des Gitters auf die negativen Ionen der Elektrolytlösung eine Anziehungskraft ausüben. Die Ionen der Elektrolytlösung werden also an der Oberfläche des Kristalls „adsorbiert" werden.

26 a.

26 b.

Abb. 26a u. b. Strahlendiagramme von photographischen Schichten mit Mo-Strahlung (20 mA, 30 KV, Zirkonfilter) auf ebenem Film (Abstand Präparat—Film = 41,5 mm). Schichtennormale in beiden Fällen ⊥ Röntgenstrahl, bei a horizontal, bei b vertikal (s. Pfeile). Es sind zu erkennen:
4 Intensitätsmaxima auf Ring 1 (1. 0,0-Ebene, Würfelfläche).
[illegible] Intensitätsmaxima auf Ring 2 (1.1.0-Ebene, [illegible]).
[illegible] Intensitätsmaxima auf Ring 3 (1.1.1-Ebene, Oktaederfläche).

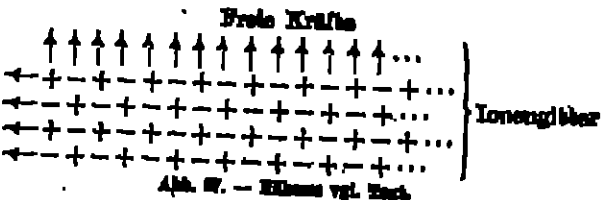


Abb. 27. — Erläuterung vgl. Text.

Die Bedeutung solcher Adsorptionseffekte für die photographischen Eigenschaften der Bromsilberkörner wurde u. a. in Nr. 5, S. 14 u. S. 17 besprochen. Je nachdem das Bromsilberkorn Bromionen oder Silberionen adsorbiert hat, verhält es sich photographisch sehr verschieden. Durch adsorbierte Bromionen dürfte die Entwickelbarkeit des Korns stark herabgesetzt werden (vgl. Kap. Reifung) und sowohl durch Br- als auch durch Ag-Ionen wird infolge Ionendeformation die spektrale Absorption des Halogensilbers stark verändert (vgl. B, a, Nr. 33, S. 90ff.).

Wie A. LOTTERMOSER (*1*) und ROTHE zuerst gezeigt haben, werden bei Fällung von Bromsilber im Silberionenüberschuß positiv geladene und bei Fällung im Halogenüberschuß negativ geladene Sole erhalten. Im ersten Falle werden also Ag-Ionen, im zweiten Fall Br-Ionen von den Kolloidteilchen adsorbiert. Auf diese Adsorption von Ionen, die den Kolloidteilchen eine gleichnamige Ladung erteilt, ist, wie auch in Nr. 5, S. 17 dargelegt wurde, die Existenzmöglichkeit eines Sols überhaupt begründet.

Genauere Untersuchungen über die Besetzungsdichte der Oberfläche von AgBr-Kolloidteilchen durch adsorbierte Silberionen sind von FAJANS (*4*) und FRANKENBURGER sowie von FAJANS (*5*) u. v. BECKERATH durchgeführt worden.

Es wurden vier verschiedene Sole von AgBr verwendet. Alle diese Sole enthielten zunächst einen Überschuß von KBr in der umgebenden Lösung. Sie enthielten alle die gleiche Menge AgBr und unterschieden sich nur dadurch, daß ihre Herstellung in verschiedener Verdünnung erfolgte. Hierdurch wird mit steigender Verdünnung ein steigender Dispersitätsgrad erreicht. Die Sole wurden dann schnell auf ein größeres Volumen verdünnt, um erstens zwecks Zählung der Teilchen im Ultramikroskop nach H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY weniger Teilchen je Kubikzentimeter zu haben, und zweitens um möglichst Koagulation während der Zählung zu vermeiden. Der Zählraum der Küvette des Ultramikroskops war $26 \cdot 10^{-9}$ ccm. Die Gesamtzahl

Tabelle 14.

Bezeichnung des Sols		I	II	III	IV
Herstellung des Sols		25 ccm n/10 KBr + 25 ccm n/10 $AgNO_3$	25 ccm n/10 KBr + 25 ccm H_2O + 25 ccm n/10 $AgNO_3$	25 ccm n/10 KBr + 100 ccm H_2O + 25 ccm n/10 $AgNO_3$	25 ccm n/10 KBr + 225 ccm H_2O + 25 ccm n/10 $AgNO_3$
Verdünnung des Sols auf Vol. V		$2 \cdot 10^5$ ccm	$8 \cdot 10^5$ ccm	$16 \cdot 10^5$ ccm	$16 \cdot 10^5$ ccm
Mittlere Zahl n der Teilchen im Zählraum		$10 \pm 1,5$	$7,6 \pm 1,4$	$17,6 \pm 2,4$	$40,5 \pm 5,8$
Gesamtzahl Z der Teilchen in V		$7,69 \cdot 10^{13}$	$2,33 \cdot 10^{14}$	$10,8 \cdot 10^{14}$	$24,9 \cdot 10^{14}$
Mittleres Gewicht eines Teilchens		$6,1 \cdot 10^{-15}$ g	$2,0 \cdot 10^{-15}$ g	$4,35 \cdot 10^{-16}$ g	$1,85 \cdot 10^{-16}$ g
Mittleres Vol. eines Teilchens		$9,4 \cdot 10^{-16}$ ccm	$3,1 \cdot 10^{-16}$ ccm	$0,67 \cdot 10^{-16}$ ccm	$0,29 \cdot 10^{-16}$ ccm
Mittlerer Radius eines Teilchens	bei Annahme von Kugelform	60,9 $\mu\mu$	42,3 $\mu\mu$	25,2 $\mu\mu$	19 $\mu\mu$
Mittlere Oberfläche eines Teilchens	bei Annahme von Kugelform	$46,3 \cdot 10^{-11}$ qcm	$22,5 \cdot 10^{-11}$ qcm	$7,94 \cdot 10^{-11}$ qcm	$4,57 \cdot 10^{-11}$ qcm
Gesamtzahl der Teilchen	pro Millimol kolloidalen AgBr	$3,08 \cdot 10^{15}$	$9,22 \cdot 10^{15}$	$43,2 \cdot 10^{15}$	$99,6 \cdot 10^{15}$
Gesamtoberfläche der Teilchen: Kugel	pro Millimol kolloidalen AgBr	$1,42 \cdot 10^4$ qcm	$2,10 \cdot 10^4$ qcm	$3,44 \cdot 10^4$ qcm	$4,55 \cdot 10^4$ qcm
Gesamtoberfläche der Teilchen: Oktaeder	pro Millimol kolloidalen AgBr	$1,60 \cdot 10^4$ qcm	$2,47 \cdot 10^4$ qcm	$4,06 \cdot 10^4$ qcm	$5,37 \cdot 10^4$ qcm
Gesamtoberfläche der Teilchen: Hexaeder	pro Millimol kolloidalen AgBr	$1,77 \cdot 10^4$ qcm	$2,6 \cdot 10^4$ qcm	$4,27 \cdot 10^4$ qcm	$5,64 \cdot 10^4$ qcm

Z der Teilchen des Sols in V ccm ergibt sich dann aus der Zahl s (ca. 10 im Mittel) in $26 \cdot 10^{-9}$ ccm zu

$$Z = \frac{s \cdot V}{26 \cdot 10^{-9}}.$$

Da weiter auch die Gesamtmasse der AgBr-Teilchen bekannt ist, läßt sich die Oberfläche der Teilchen ermitteln. Es müssen zu diesem Zweck jedoch bestimmte Annahmen über die Gestalt der Teilchen gemacht werden. Von P. SCHERRER ist für eine große Anzahl von Solen röntgenographisch kristallinische Struktur für die Primärteilchen nachgewiesen worden, wie denn ja überhaupt nur auf dieser Grundlage eines Ionengitters (vgl. oben) sich eine Adsorption erklären läßt. Über die Gestaltung der Oberfläche der Primärteilchen ist jedoch hierdurch nichts ausgesagt. FAJANS und FRANKENBURGER haben daher Kugel-, Oktaeder- und Würfelform in Betracht gezogen. In Tabelle 14 sind die so erhaltenen Ergebnisse für die Gesamtoberfläche der Teilchen der einzelnen Sole mitgeteilt.

Die Bestimmung der Menge der adsorbierten Silberionen geschah bei einer bestimmten Ag-Ionenkonzentration, und zwar bei der sich aus dem Löslichkeitsprodukt des Silberchromats ergebenden von $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mol je Liter. Für diesen Fall braucht nämlich nur unter Zusatz von Kaliumchromat zu den oben erwähnten Solen $AgNO_3$-Lösung bis zur beginnenden Rotfärbung durch ausfallendes Ag_2CrO_4 zugefügt werden, um die entsprechenden Versuchsbedingungen herzustellen, d. h. es braucht nur eine Titration nach der Methode von MOHR ausgeführt zu werden. Durch das Hinzugeben der Silbernitratlösung über den Äquivalenzpunkt hinaus wird das Sol umgeladen. Um eine Koagulation beim isoelektrischen Punkt zu verhindern, muß die Silbernitratlösung bei Annäherung an diesen Punkt möglichst schnell zugefügt werden. Der Mehrverbrauch an Silbernitratlösung, als der KBr-Menge eigentlich entspricht — aus der analytischen Chemie ist dieser zu große Silbernitratverbrauch bei der MOHRschen Methode bekannt — ergibt die Menge des adsorbierten Silbers. Bromkaliumlösung und Silbernitratlösung müssen natürlich vorher exakt aufeinander gestellt werden. Die Silbernitratlösung wird zunächst elektrolytisch gestellt und darauf mit Hilfe der Methode von GAY-LUSSAC der Gehalt der KBr-Lösung ermittelt. (Die Methode von GAY-LUSSAC arbeitet mit K_2CrO_4 in saurer Lösung. Hier werden offenbar statt der Ag-Ionen H-Ionen adsorbiert, so daß ein Mehrverbrauch von Silberlösung am Äquivalenzpunkt verhindert wird.) Die Menge der adsorbierten Ag-Ionen je Millimol AgBr ergibt sich zu:

$$C = A \cdot \frac{0{,}1 \text{ Millimol } Ag^+}{1{,}5 \text{ Millimol AgBr}},$$

wenn A der Mehrverbrauch an Silbernitrat ist.

Tabelle 15 (vgl. Text).

Bromsilbersol	Konzentration (norm.)	Mehrverbrauch A ccm n/10 $AgNO_3$	Adsorbierte Ag-Ionen in Millimol je Millimol AgBr (C)
I	1/[illegible]	0,03	0,0012
II	1/[illegible]	0,07 ± 0,02	0,0028
III	1/[illegible]	0,15 ± 0,03	0,0060
IV	1/[illegible]	0,22 ± 0,02	0,0088

Man ersieht, daß mit wachsender Oberfläche der Teilchen im Sol (von I nach IV, vgl. Tabelle 15) die Menge der adsorbierten Ag-Ionen wächst.

Die Besetzungsdichte wird nach FAJANS und FRANKENBURGER definiert als:

$$D = \frac{\text{Zahl der adsorbierten Ag-Ionen}}{\text{Zahl der Bromionen der Oberfläche}} = \frac{C \cdot L}{1000 \cdot O \cdot B},$$

wenn C die Millimol adsorbierte Ag-Ionen je Millimol AgBr,
$L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$,
O die Oberfläche in Quadratzentimeter je Millimol kolloidales AgBr,
B die absolute Zahl der Bromionen je Quadratzentimeter Bromsilberoberfläche ist.

Nach WILSEY ergeben sich für B folgende Werte:

Für die (1, 0, 0)-Netzebene (Würfelfläche):

$$B_{(1,0,0)} = 5{,}99 \cdot 10^{14} \text{ Br-Ionen je qcm AgBr}.$$

Für die B(1, 1, 1)-Ebene (Oktaederfläche):

$$B_{(1,1,1)} = 3{,}46 \cdot 10^{14} \text{ Br-Ionen je qcm AgBr}.$$

Aus den Werten der Tabelle 14 für die Oberflächen der Primärteilchen im Sol, aus den Werten der Tabelle 15 für die adsorbierten Ag-Ionen und aus den Werten für B ergibt sich für die Besetzungsdichte der AgBr-Teilchen folgende Tabelle 16:

Tabelle 16.

Bei Annahme	Sol I	Sol II	Sol III	Sol IV
Von Kugelform der Teilchen .	(1/10)	1/7	1/5,7	1/5,1
Von Oktaederform der Teilchen	(1/8)	1/5	1/3,9	1/3,5
Von Hexaederform der Teilchen	(1/13)	1/9	1/7,1	1/6,4

Die stark schwankenden Werte für Sol I werden durch Fehlerquellen hervorgerufen. Vor allem tritt beim Sol I Koagulation in sichtbarer Weise auf. Weiterhin fallen gerade für Sol I die Fehler bei der Bestimmung der adsorbierten Ag-Menge besonders stark ins Gewicht.

Im übrigen ergibt sich, daß bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber im Gleichgewicht mit einer Lösung von $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol je Liter Silberionen etwa jedes vierte bis zehnte Bromion der Oberfläche ein Silberion trägt. Es ist anzunehmen, daß bei wachsender Konzentration der Ag-Ionen in der Lösung die Besetzungsdichte gegen einen Grenzwert konvergiert, bei dem ein Silberion von je einem Bromion der Oberfläche angelagert wird.

Diese Erwartung wird gestützt durch Adsorptionsversuche von LOTTERMOSER (1) und ROTHE an Jodsilbersolen, und sie wird zum Teil bestätigt durch neuere (bisher nicht veröffentlichte) Versuche von EGGERT (15) und NODDACK an Bromsilberkolloidteilchen; diese ergaben, daß Teilchen von 10^7 Bromsilbermolekülen, bei zehnfachem Überschuß von Brom- oder Silberionen gefällt, eine elektrostatische Ladung besitzen, als ob sie $3 \cdot 10^5$ Brom- bzw. Silberionen adsorbiert hätten. Dies entspricht einer einmaligen Oberflächenbedeckung der kolloiden AgBr-Teilchen.

Die Adsorption von Ionen an Emulsions-Bromsilberkörnern zu bestimmen, ist bisher nicht gelungen. Doch ist von EGGERT (15, 66) und NODDACK auf Grund verschiedener Beobachtungen eine Überlegung ausgeführt worden, die einen Schluß auf die Menge adsorbierter Br-Ionen an Bromsilberkörnern in Emulsionen zuläßt:

Da alle technischen Negativemulsionen bei einem Überschuß von Bromionen hergestellt werden, ist anzunehmen, daß die Bromsilberkörner normaler Negativemulsionen Br-Ionen adsorbiert haben. Fügt man zu einer solchen

Emulsion Silbernitrat, so existiert eine bestimmte untere Grenze, unterhalb welcher der Zusatz wirkungslos ist. Das Silbernitrat wird also offenbar von den adsorbierten Bromionen zu AgBr umgesetzt. Wird jedoch die Grenze überschritten, so schleiert die Emulsion. Bringt man, wie naheliegt, die Grenzmenge des Silberionenzusatzes in Beziehung zu den adsorbierten Br-Ionen, und macht man weiter die Annahme, daß das Bromsilber ohne Belichtung entwickelbar wird (schleiert), sobald die von den Bromsilberkörnern adsorbierten Br-Ionen eben beseitigt sind, so ergibt sich, daß die Bromionen in 6—7facher Schicht auf der Oberfläche eines Kornes lagern. Wahrscheinlich wird ein beträchtlicher Teil der Bromionen, die im vorstehenden als adsorbiert angenommen worden sind, von der Gelatine festgehalten. Es ist jedoch bisher nicht möglich gewesen, hierüber genauere Angaben zu machen.

e) Das Auflösungsvermögen der photographischen Schichten. (Der Reflexions- und Diffusionslichthof.)

Alle photographischen Emulsionsschichten stellen optisch inhomogene, trübe Systeme dar. Das Licht geht durch sie nicht geradlinig hindurch, sondern wird in ihnen zerstreut. Diese Streuung wird in der Schicht hervorgerufen zum Teil durch Reflexion an den Flächen der Bromsilberkörner, zum Teil durch Beugung an den Kanten der Körner und schließlich durch Brechung beim Durchgang durch die Bromsilberkörner.

In der Praxis macht sich die Streuung dadurch bemerkbar, daß z. B. eine scharfe Kante nicht durch eine absolut scharfe Abgrenzungslinie zwischen Hell und Dunkel, sondern durch eine mehr oder weniger verwaschene Linie wiedergegeben wird. Die verwaschene Übergangszone Hell-Dunkel wird Lichthof genannt. Er besteht z. T. aus dem Diffusionslichthof und z. T. aus dem Reflexionslichthof. Der D-Lichthof entsteht durch Diffusion des Lichtes in der Schicht.

Der Reflexionslichthof entsteht durch Reflexion des Lichtes, welches die Schicht durchsetzt hat und von der Schicht nicht absorbiert wurde, an dem Schichtträger, bei Platten also durch Reflexion an der Glasplatte, bei Filmen durch Reflexion an der Filmunterlage. Beide Lichthöfe überlagern sich im allgemeinen in der Praxis.

Der Vollständigkeit halber sei noch der „atmosphärische" und der „fokale" Lichthof erwähnt. Der atmosphärische Lichthof entsteht durch Zerstreuung des Lichtes in der Atmosphäre, z. B. durch Nebel, Staub usw., und der fokale Lichthof hat seine Ursache in der Unschärfe der Aufnahme. Die Quellen dieser Lichthöfe liegen außerhalb der Aufnahmeschichten. Es wird daher hier nicht näher auf den atmosphärischen und fokalen Lichthof eingegangen.

Die mehr oder weniger unscharfe Wiedergabe einer Kante bzw. Linie durch den Lichthof hat zur Folge, daß zwei nahe beieinander gelegene Linien nur bis zu einem gewissen Abstande als zwei getrennte Linien von der Schicht wiedergegeben oder „aufgelöst" werden können. Unterschreitet der Abstand eine gewisse Grenze, so werden beide Linien ineinander verlaufen.

Das Auflösungsvermögen einer Schicht ist häufig in der Praxis der Photographie von größter Wichtigkeit (Astrophotographie, Spektralphotographie, Autotypie, Tonfilm). Es erlaubt leicht eine zahlenmäßige Bestimmung der Lichthofbildung und ist das eigentliche Kriterium in der Praxis für die Lichthofbildung einer Schicht.

α) Der Reflexionslichthof (R-Lichthof).

Die Ursache des Reflexionslichthofes wurde bereits 1890 von Cornu (*1*) und v. Gothard (*1*) festgestellt. Beide Forscher erkannten, daß das nicht von der Emulsionsschicht absorbierte und an dem Schichtträger reflektierte, wieder in die Schicht zurückgesandte Licht den Reflexionslichthof herbeiführt. In einer späteren Arbeit gab Dember (*1*) die Grundlagen zur Berechnung der Intensitätsverteilung im Reflexionslichthof.

18. Der Durchmesser des R-Lichthofes. Wird das Bild eines leuchtenden Punktes auf einer photographischen Emulsionsschicht mit einer sehr dicken Unterlage (Glas usw.) — sei es durch optische Projektion oder durch Kontaktkopie — abgebildet, so ergeben sich Verhältnisse, wie sie Abb. 28 schematisch darstellt.

In Abb. 28 stellt der Nullpunkt auf der Abszisse den Mittelpunkt des abgebildeten kleinen Kreises *K* (Punktes) dar. Die weiteren Skalenteile entsprechen den Abständen nach rechts und links vom Mittelpunkt der Abbildung. Auf der Ordinate sind die zugehörigen Schwärzungen bzw. Dichten aufgetragen.

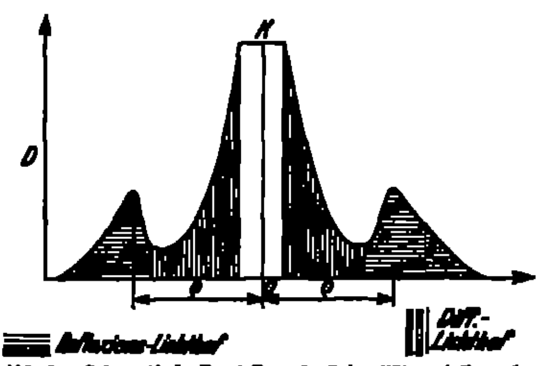


Abb. 28. Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung des in der Schicht von einem leuchtenden Kreis *K* ausgehenden zerstreuten Lichtes.

Es ergibt sich also erstens in der unmittelbaren Umgebung des abgebildeten Punktes ein Lichthof und zweitens in einiger Entfernung ein nach innen scharf begrenzter zweiter Lichthof. Der erstgenannte Lichthof ist der Diffusionslichthof, der zweite der Reflexionslichthof. Der innere Durchmesser des R-Lichthofes

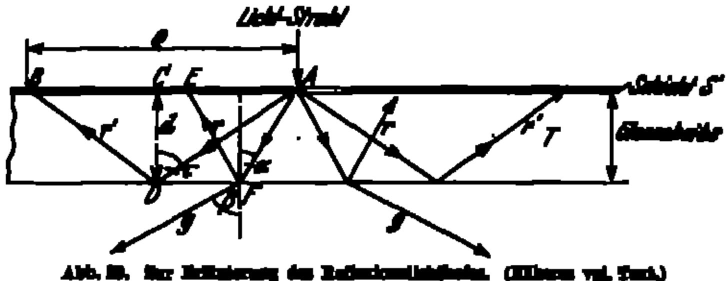


Abb. 29. Zur Erläuterung des Reflexionslichthofes. (Näheres vgl. Text.)

sei ϱ, der Durchmesser des D-Lichthofes sei r. — Die Verhältnisse, wie sie Abb. 28 schematisch wiedergibt, gelten wohlgemerkt für sehr dicke Schichtträger (z. B. einige Zentimeter dicke Glasplatten). Im Normalfall (1—1,5 mm Glasplatte, Film) werden R-Lichthof und D-Lichthof ineinander übergehen.

Eine schematische Erläuterung der Entstehung des R-Lichthofes gibt Abb. 29.

In Abb. 29 sei *S* die photographische Schicht und *T* der Schichtträger (Glas, Film). *A* sei die Bildstelle, die gleich einem selbstleuchtenden Körper einen Teil des empfangenen Lichtes diffus nach allen Seiten hin aussendet. Das von der Bildstelle in die Schicht entsandte Licht wird zum Teil von der Schicht absorbiert. Das nichtabsorbierte Licht gelangt in den Schichtträger

und wird zum Teil durchgelassen (Strahlen g) und zum Teil an der Grenzschicht Schichtträger (Glas, Film) -Luft partiell (Strahlen r) oder auch total reflektiert (Strahlen r').

Die Intensität der Reflexion ist abhängig vom Einfallswinkel der Strahlen. Ist der Einfallswinkel 0, d. h. fällt der Strahl senkrecht auf die Grenzfläche, so ist der reflektierte Anteil des Strahles sehr gering, der durchgelassene, gebrochene sehr groß. Mit größer werdendem Einfallswinkel wächst der Anteil der Reflexion zunächst langsam, dann jedoch, in der Nähe des Winkels der Totalreflexion (τ), sehr schnell, bis beim Erreichen von τ der Strahl in seiner ganzen Intensität reflektiert wird. Das Einsetzen der Totalreflektion ergibt die scharfe, innere Grenze des R-Lichthofes und bestimmt den Wert von ϱ (vgl. Abb. 28).

Die Berechnung von ϱ gestaltet sich folgendermaßen: Der Winkel der Totalreflexion ist gegeben durch:

$$\sin\tau = \frac{1}{n}$$

wobei n den Brechungsexponenten von Schichtträger gegen Luft bedeutet. Aus Abb. 29 ist weiter ersichtlich, daß

$$\operatorname{tg}\tau = \frac{AC}{d} \quad (d \text{ sei die Dicke des Schichtträgers) und}$$

$$AC = \frac{\varrho}{2} \text{ ist.}$$

Also ist

$$\varrho = 2d \cdot \operatorname{tg}\tau .$$

Da weiter

$$\operatorname{tg}\tau = \frac{\sin\tau}{\sqrt{1-\sin^2\tau}} = \frac{\frac{1}{n}}{\sqrt{1-\frac{1}{n^2}}},$$

ergibt sich für ϱ

$$\varrho = 2d\frac{1}{\sqrt{n^2-1}}. \tag{1}$$

Mit Hilfe dieser Formel läßt sich der innere Durchmesser des R-Lichthofes leicht auswerten. Für Glasplatten kann $n = 1{,}54$ gesetzt werden, so daß

$$\varrho = 1{,}7 \cdot d .$$

Die Dicke der Glasplatten beträgt bei den verschiedenen Fabrikaten ca. 1,3 mm. Im allgemeinen dürfte also die innere Grenze des R-Lichthofes vom Mittelpunkt des Bildes ca. 2,2 mm entfernt liegen.

14. **Die Intensitätsverteilung im R-Lichthof.** Die Lichtverteilung im R-Lichthof ermittelte DRECKER (*1*) folgendermaßen:

Der Bruchteil der reflektierten Intensität von einer auf eine Grenzfläche auffallenden Intensität ergibt sich mit Hilfe des NEUMANNschen Reflexionsgesetzes zu:

$$J_R = \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(\alpha-\beta)}{\sin^2(\alpha+\beta)} + \frac{\operatorname{tg}^2(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha+\beta)}\right), \tag{2}$$

worin α den jeweiligen Einfallwinkel, β den Brechungswinkel bedeuten. Für die Schicht (z. B. im Punkt E in Abb. 29) ist die wirksame Intensität dem Quadrat des Lichtweges in der Schicht $AF + FE$ umgekehrt proportional, ferner dem $\cos\alpha$ proportional. Weiter ist zu berücksichtigen, daß das leuchtende

Bild A in praxi eine Fläche darstellt. Diese Tatsache erfordert eine weitere Korrektion mit dem Faktor $\cos\alpha$. Da

$$AF + FB = 2AF = \frac{2d}{\cos\alpha} \text{ ist,}$$

ergibt sich also für die Intensität in einem Punkte X in der Entfernung e von A

$$J_e = \frac{J_B \cdot \cos^4\alpha}{d^2}, \tag{3}$$

Für $d = 1$ und $n = 1{,}54$ (Glas) $\left(\text{d. h. } \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{1}{n} = \frac{1}{1{,}54}\right)$ hat Drecker (*1*) diese Formel ausgewertet. Die folgenden Zahlen sind ein Auszug aus seiner Tabelle.

Tabelle 17. Intensitätsverteilung im R-Lichthof.

Abstand vom leuchtenden Punkt A mm	Einfallswinkel α	Reflektiertes Licht J_e %	Abstand vom leuchtenden Punkt A mm	Einfallswinkel α	Reflektiertes Licht J_e %
0	0°	13,5	1,80	42°	91,2
0,35	10°	12,6	2,00	45°	74,5
0,93	25°	10,3	2,86	55°	22,5
1,40	35°	14,2	3,46	60°	18,7
1,56	38°	22,6	4,29	65°	9,6
1,68	40°	47,7	11,34	80°	0,3
1,71	40,5°	100,0 {Total-Reflexion			

Wie ersichtlich, geben die Zahlen die Intensitätsverteilung im R-Lichthof, wie sie im Prinzip in Abb. 28 dargestellt ist, wieder. Die Theorie kann also die experimentell gefundenen Erscheinungen völlig erklären. Versuche mit besonders dicken Glasplatten, keilförmigen Glasplatten, mit doppeltbrechenden Schichtträgern usw. konnten die vorstehend abgeleiteten Beziehungen (1) und (3) in vollem Umfange bestätigen.

Über die absoluten reflektierten Intensitäten in bezug auf die absolute Intensität des Bildpunktes A lassen sich allgemein gültige Beziehungen nicht aufstellen. Dazu wäre eine genaue Kenntnis der Diffusions- und Absorptionsverhältnisse in der Schicht erforderlich. Wie die Ausführungen über den Diffusionslichthof (s. S. 50ff.) erkennen lassen, ist ein exaktes Erfassen dieser sehr verwickelten Verhältnisse jedoch noch nicht gelungen.

Für die Praxis lassen sich aus den Beziehungen (1) und (3) folgende Sätze erkennen:

1. Der innere Radius ϱ des R-Lichthofes ist um so größer, je dicker der Schichtträger ist (1).

2. Die Intensität des Lichthofes ist um so größer, je dünner der Schichtträger ist, und zwar erfolgt die Zunahme umgekehrt proportional dem Quadrat der Dicke des Schichtträgers.

Für Glasplatten ist daher der innere Radius (ϱ) des R-Lichthofes zwar größer als bei Filmen, jedoch ist die Intensität (Schwärzung) bei Filmen sehr viel größer. Bei genügend dicken Glasplatten ist ein R-Lichthof kaum noch zu bemerken.

15. **Vermeidung des R-Lichthofes.** Das Auftreten des R-Lichthofes kann nach zwei Methoden verhindert werden: Erstens kann man durch Hinterkleidung des Schichtträgers mit einer lichtabsorbierenden Schicht eine Reflexion des von der Schicht durchgelassenen Lichtes vermeiden. Zweitens kann durch eine absorbierende Zwischenschicht, zwischen Schicht und Träger, ein Eindringen der durchgelassenen Strahlung in den Schichtträger und somit jede Reflexion verhindert werden.

Für die erste Methode ist wichtig, daß die Hinterkleidung „optischen" Kontakt mit dem Schichtträger hat, daß also keine Luftschicht zwischen beiden Schichten zurückbleibt. In der Praxis werden rote Farbstoffe oder auch Ruß mit einem Bindemittel angerührt, als Hinterguß auf die Schichtträger aufgetragen (Cornu [1]).

Die zweite Methode wurde zuerst von Sandell angewandt. Dieser stellte „Doppelschichtplatten" her, bei denen auf die Glasplatte zunächst eine sehr unempfindliche Emulsionsschicht und darauf die hochempfindliche Emulsionsschicht gegossen war. Bei dieser Anordnung wird zwar nicht eine völlige Absorption des von der ersten Schicht durchgelassenen Lichtes erreicht, jedoch kann das wenige reflektierte Licht in der unempfindlichen Schicht, in die es nach der Reflexion zuerst gelangt, und wo es praktisch völlig absorbiert wird, keinen erheblichen R-Lichthof mehr erzeugen. Später schlug Magenstrup (1) vor, rote bzw. gelbe Farbstoffe als Zwischenschichten zu verwenden. Die Schwierigkeit in der Ausführung dieses Gedankens liegt in der Auffindung von Farbstoffen, die erstens die photographischen Eigenschaften der Emulsionsschicht nicht beeinflussen (Empfindlichkeit vermindern, Schleier hervorrufen), und die sich zweitens bei der Verarbeitung der Platten entfärben. Die nach diesem Prinzip (z. B. mit rosolsaurem Natrium, MnO_2) hergestellten technischen Platten (Agfa-„Isolar"- und „Isorapid"-Platten; Perutz-Braunsiegel-Platten) entfärben sich im sauren Fixierbad. Ihre Lichthoffreiheit ist praktisch vollkommen.

Eine für die Praxis sehr geeignete Meßmethode des Lichthofes gab in neuerer Zeit Goldberg (4).

β) Der Diffusionslichthof und das Auflösungsvermögen photographischer Emulsionsschichten.

Die Ursache des Diffusionslichthofes, welcher das mehr oder weniger große Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht bestimmt, ist, wie bereits oben erwähnt, in der Tatsache zu suchen, daß die photographischen Emulsionsschichten optisch trübe Medien darstellen. Das in die Schichten eindringende und nicht absorbierte Licht kann

1. an den Bromsilberkristallen reflektiert,
2. an den Kanten der Bromsilberkristalle gebeugt,
3. durch die Bromsilberkristalle gebrochen werden.

Durch jeden dieser drei Umstände wird eine Zerstreuung des Lichtes in der Schicht herbeigeführt. Der Grad der Zerstreuung bestimmt den D-Lichthof bzw. das Auflösungsvermögen der Schicht.

Der Grad der Zerstreuung des Lichtes in der Schicht ist nun, wie leicht vorstellbar, von einer großen Reihe einzelner Faktoren abhängig, wodurch eine theoretische und auch allgemeingültige experimentelle Behandlung des Problems des Auflösungsvermögens außerordentlich schwierig wird. Die einzelnen Faktoren, von denen das Auflösungsvermögen vornehmlich abhängt, sind:

1. die Korngröße der unentwickelten Emulsion,
2. die Gradation der Emulsion,
3. die Entwicklungsart,
4. die Exposition,
5. die Wellenlänge des einfallenden Lichtes,
6. der Kontrast des aufzunehmenden Objektes,
7. die Schichtdicke,
8. Gerbungserscheinungen (Ross-Effekt).

Für die theoretische Behandlung der Grundlagen des Auflösungsvermögens sind im wesentlichen drei Begriffe geschaffen worden, die relativ leicht einer Messung zugänglich sind und mit deren Hilfe versucht worden ist, allgemein gültige Zusammenhänge aufzufinden. Es sind dies die Begriffe:

1. das Streuvermögen oder auch die Trübung der Schichten,
2. der Trübungsfaktor (Radius bzw. Ausbreitung des D-Lichthofes),
3. der Schärfenfaktor (Intensitätsverteilung im D-Lichthof).

Daneben hat die rein experimentelle Forschung die obengenannten Faktoren einzeln in ihrer Auswirkung auf das Auflösungsvermögen untersucht und umfangreiches Material gesammelt.

Die vom R-Lichthof getrennte Untersuchung des D-Lichthofes ist sehr leicht, da sich mit den angegebenen Schutzmitteln wie Zwischenschicht und Hinterguß (vgl. Nr. 15, S. 50) der R-Lichthof völlig vermeiden bzw. ausschalten läßt. Bei allen folgenden Ausführungen über den D-Lichthof wird stillschweigend vorausgesetzt, daß der R-Lichthof ausgeschaltet ist.

Hervorzuheben ist schließlich noch, daß für das Auflösungsvermögen in erster Linie die Streuung der unentwickelten Schichten in Frage kommt, da ja der Aufbau des latenten Bildes bereits in weitem Umfange den Lichthof bestimmt. Das Streuvermögen der entwickelten Schichten (s. Nr. 30, S. 83) ist hier von untergeordneter Bedeutung.

Theoretische Grundlagen des Auflösungsvermögens.

16. Die Streuung der Schichten. Die Streuung der Emulsionsschichten in engem Zusammenhang mit ihrem Aufbau, photographischen Eigenschaften und Auflösungsvermögen ist zuerst von Mees ([1]; s. auch [3]) untersucht worden. Er photographierte mit Hilfe eines Spektroskopobjektives einen leuchtenden Spalt, vor dem sich ein Schwärzungskeil befand. Durch diesen Keil variierte die Lichtintensität über die Länge des Spaltes um den Faktor 60.

Infolge der Streuung der Schichten erschienen auf den Aufnahmeplatten nicht rechteckige Schwärzungskeile entsprechend dem Aufnahmeobjekt, sondern kometenartige Figuren mit mehr oder weniger breitem Kopf, je nach dem Streuvermögen der Schicht. Diese Verbreiterung, die also ein Maß für die Streuung bietet, wurde von Mees nicht durchgehend proportional der Korngröße der Schichten, wie man erwarten könnte, gefunden. Die Reihenfolge war vielmehr folgendermaßen:

Tabelle 13. **Abhängigkeit der Streuung von der Emulsionsart bzw. Korngröße der Emulsionen.**

Emulsionsart	Korngröße μ	Streuung
Chlor-Brom-Emulsion	0,8 μ	sehr stark
Hochempfindliche Emulsion . . .	1,5—4,0 μ	sehr stark
Diapositiv-Emulsion	0,4	stark
Emulsion mit weitgehend einheitlicher Korngröße	1,5 μ	mittel
Mittelempfindliche Processplatte .	1,0—1,5 μ	stark
Lippmann-Platte	(ultramikroskopisch)	unmerklich

Mees erklärt diese Resultate durch folgende Vorstellung über die Vorgänge bei der Zerstreuung des Lichtes in der Schicht: Die Streuung wird vornehmlich durch die Reflexion und die Beugung des eingestrahlten Lichtes bestimmt. Die Zerstreuung durch Reflexion ist im Übergewicht bei grobkörnigen Emulsionen; die Zerstreuung durch Beugung bei feinkörnigen Emulsionen.

Die Einordnung der Emulsionen nach Tabelle 18 ergibt sich dann folgendermaßen:

Die grobkörnigen Emulsionen haben eine ausgesprochene Reflexionsstreuung und die feinkörnigen Emulsionen eine ausgesprochene Beugungsstreuung. Bei Emulsionen von mittlerer Korngröße gleichen sich beide Faktoren aus, so daß eine sehr geringe Gesamtstreuung resultiert. Kornlose Platten schließlich, bei denen die Korngröße in die Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes fällt, zeigen keine Streuung.

Aus diesen Anschauungen würde folgen, daß die Reflexionsstreuung unabhängig, die Beugungsstreuung jedoch abhängig von der Wellenlänge des zerstreuten Lichtes ist. Es gelang Mees zu zeigen, daß sich tatsächlich die Streuung sensibilisierter feinkörniger Platten, die ja überwiegend Beugungsstreuung zeigen sollen, mit abnehmender Wellenlänge des auffallenden Lichtes stark verringert, und daß die Streuung der Processemulsion nahezu unabhängig von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes ist.

Weiterhin müßte die Reflexionsstreuung durch die ganze Schicht hindurch konstant sein, dagegen sollte die Beugungsstreuung an der Oberfläche der Schicht klein sein und mit dem Eindringen des Lichtes in die Schicht wachsen. Die Beugungsstreuung sollte also von der Schichtdicke abhängig sein.

Auch diese Folgerung wurde auf zwei Wegen bestätigt: Erstens wurde die Abbildung des Spaltes auf der Vorderseite einer Schicht und auf der Rückseite der Schicht (also nachdem das auffallende Licht des Spaltes die Schicht durchdrungen hatte) betrachtet bzw. photographiert. Das Bild des Spaltes war bei der Processplatte auf der Vorder- und Rückseite der Schicht gleichmäßig überstrahlt; bei der Chlor-Brom-Emulsion jedoch auf der Vorderseite wenig, auf der Rückseite stark. Zweitens ergeben physikalisch entwickelte (sehr feinkörnige) Albuminplatten eine sehr geringe Streuung, da die physikalische Entwicklung hauptsächlich eine Oberflächenentwicklung ist.

Mees hat diese Ergebnisse über die S t r e u u n g auch in Beziehung zu dem A u f l ö s u n g s v e r m ö g e n der untersuchten Schichten gesetzt.

Durch Bestimmung des Auflösungsvermögens mit Hilfe von Strichrastern konnte eine gewisse Parallelität zwischen Streuvermögen in dem oben dargestellten Sinne und dem Auflösungsvermögen festgestellt werden. Es wurden nebenstehende Raster photographiert (Tabelle 19):

Tabelle 19.

Raster Nr.	Breite der Linien mm	Abstand der Linien mm
1	0,88	0,049
2	0,64	0,036
3	0,47	0,026
4	0,36	0,020
5	0,32	0,018
6	0,29	0,016
7	0,14	0,0078

Die einzelnen Emulsionsarten verhielten sich hierbei folgendermaßen:

1. Raster Nr. 1 wurde von allen Emulsionen aufgelöst. Abb. 30a: Processemulsion; Abb. 30b: Diapositivemulsion mit rotem Licht; Abb. 30c: Diapositivemulsion mit violettem Licht.

2. Raster Nr. 2 wird noch von der Processemulsion und der Diapositivemulsion mit violettem Licht aufgelöst. Nr. 3 nicht mehr.

3. Raster Nr. 7 wird von der Diapositivemulsion mit rotem Licht noch aufgelöst. Mit Licht von 580—520 $\mu\mu$ wird noch Raster Nr. 6 und mit Licht von 520—470 $\mu\mu$ wird Raster Nr. 6 kaum noch aufgelöst.

Auf ganz andere Weise als Mees haben Eggert (6) und Archenhold in neuerer Zeit das Streuvermögen unentwickelter Schichten gemessen.

Das Prinzip der Meßmethode beruht darauf, daß Helligkeitsunterschiede an einem durch die streuende Schicht betrachteten Objekt ausgeglichen werden,

und zwar um so mehr, je stärker die Schicht streut. Näheres über diese Methode, insbesondere über die Definition der Streuung σ, ist in Nr. 30, S. 84, mitgeteilt.

EGGERT und ARCHENHOLD untersuchten die Streuung als Funktion der Bromsilbermenge und Kornzahl in der Schicht. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 20 enthalten.

Tabelle 20. Abhängigkeit des Streuvermögens σ von (unentwickelten) Emulsionsschichten von Kornzahl und Bromsilbergehalt der Schicht.

Agfa-„Spezial" (hochempfindliche Platte).			Agfa-„Reproduktion" (unempfindliche photomechanische Platte).		
Ag (mg · qcm⁻¹)	Kornzahl · qcm⁻²	σ	Ag (mg · qcm⁻¹)	Kornzahl · qcm⁻²	σ
0,025	$1,1 \cdot 10^7$	0,09	0,028	$4,5 \cdot 10^7$	0,07
0,050	$2,2 \cdot 10^7$	0,10	0,113	$18,2 \cdot 10^7$	0,50
0,100	$4,4 \cdot 10^7$	0,13	0,226	$36,4 \cdot 10^7$	0,95
0,200	$8,8 \cdot 10^7$	0,26			
Mittlerer Korndurchmesser ca. 1,5 μ			Mittlerer Korndurchmesser ca. 0,5 μ		

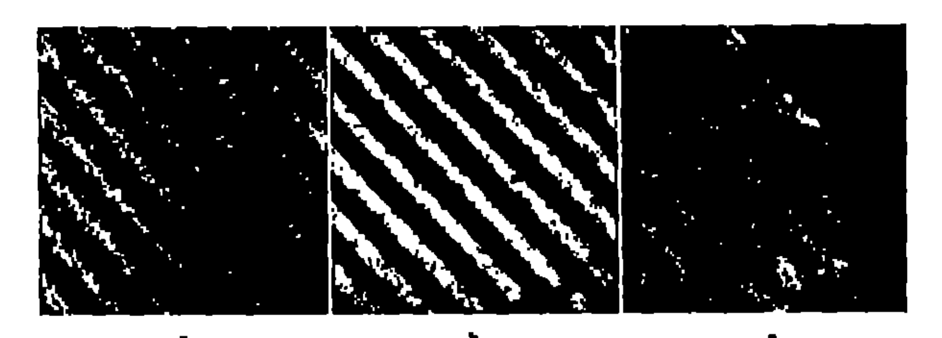


Abb. 20. Auflösung eines Strichrasters.
a [illegible]emulsion. b Diapositivemulsion. — Rotes Licht. c Diapositivemulsion. — Violettes Licht.

Aus der Tabelle 20 ergibt sich:

1. Die optische Streuung von Emulsionsschichten wächst mit der Bromsilbermenge bzw. Kornzahl je Flächeneinheit.

2. Die optische Streuung von Emulsionsschichten ist von der Emulsionsart abhängig, und zwar derart, daß die Streuung bei gleicher Kornzahl je Flächeneinheit für die gröberkörnige Schicht größer als für die feinerkörnige ist.

Zu dem Auflösungsvermögen sind diese Resultate nicht in Beziehung gesetzt.

Eine mathematische Behandlung der Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes in der Schicht haben SCHWARZSCHILD (4) und WILDT (1, 158)[1] versucht und in beschränktem Umfange, bei sehr vereinfachenden Annahmen, geben können.

17. Der Trübungsfaktor und das Durchmessergesetz. KOSTINSKY- und Ross-Effekt. Die in diesem Abschnitt zu behandelnden Messungen und Beobachtungen erstrecken sich auf die Veränderungen des D-Lichthofdurchmessers in Abhängigkeit von der Exposition und anderen Faktoren.

Schon SCHWARZSCHILD (2) hat bei Untersuchungen über das Durchmesserwachstum von Sternscheibchen die grundlegende Beziehung gefunden:

$$\lg \frac{i_2}{i_1} = K (r_2 - r_1) ,$$

[1] Über Streuung und Trübung photographischer Schichten siehe auch F. C. TOY (3) und Mitarbeiter.

worin t_0 und t_1 die Expositionszeiten, r_0 und r_1 die hierbei erhaltenen Scheibchendurchmesser und K einen Proportionalitätsfaktor darstellen.

Später haben MEES (2) und [illegible] (3) das der oben angeführten Formel entsprechende Durchmessergesetz aufgestellt:

$$D = a + b \lg t. \tag{1}$$

Hierin bedeuten D den Durchmesser des abgebildeten Scheibchens, a und b Konstanten und t die Belichtungszeit. Die Beziehung (1) besagt, daß der Zuwachs der Bilddurchmesser bei steigender Belichtungszeit deren Logarithmus proportional ist.

In neuerer Zeit hat unter möglichst genau definierten Verhältnissen WILDT (1) Untersuchungen über das Durchmessergesetz angestellt. Während MEES die Scheibchen bei seinen Versuchen mit Hilfe eines Objektives auf der Platte abbildete und [illegible] die kreisförmigen Felder eines Röhrenphotometers benutzte, bediente sich WILDT der exakten, zuerst von GOLDBERG (s. unten S. 57) angegebenen Methode der Kontaktkopie, um Abbildungsfehler auszuschalten. Weiter arbeitete WILDT mit monochromatischem Licht (Hg-Lampe mit Filtern), während die übrigen Autoren weißes Licht verwandten.

Die erhaltenen Kurven: $\Delta \lg t$ (Abszisse) — ΔD (Ordinate), nach GOLDBERG Trübungskurven genannt, ergaben sich bei verschiedenen Lochdurchmessern und Wellenlängen des verwandten Lichtes als gerade Linien. In Tabelle 21 sind die gefundenen Werte zusammengestellt, wobei die Gleichungen für D die rechnerische Darstellung der Kurven mit Hilfe der Gleichung (1) (unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate bzw. Fehlerbetrachtung) sind.

Tabelle 21 (nach WILDT [1], S. 174). Wiedergabe der Veränderungen des Durchmessers eines Scheibchens mit der Belichtungszeit bei verschiedenen Wellenlängen durch die Beziehung $D = a + b \lg t$.

(Variation der Belichtungszeiten 1:10⁴).

Platte: [illegible] I, orthochromatisch, lichthoffrei.

λ mμ	Gleichung, welche die gefundene Trübungskurve wiedergibt.		
	$D_0 = 0{,}3$ mm	$D_0 = 0{,}5$ mm	$D_0 = 1{,}0$ mm
405/408	$D = 315{,}5 + 9{,}1 \lg t$	$D = 436{,}0 + 8{,}7 \lg t$	$D = 168{,}5 + 8{,}9 \lg t$
436	$D = 326{,}3 + 11{,}0 \lg t$	$D = 432{,}1 + 11{,}4 \lg t$	$D = 172{,}0 + 11{,}1 \lg t$
546	$D = 317{,}0 + 15{,}8 \lg t$	$D = 436{,}9 + 15{,}7 \lg t$	$D = 167{,}6 + 10{,}3 \lg t$
578/79	$D = 313{,}0 + 17{,}1 \lg t$	$D = 416{,}0 + 17{,}3 \lg t$	$D = 156{,}0 + 18{,}3 \lg t$

Die Steilheit der Durchmesserkurven wächst also mit der Wellenlänge des Lichtes. Sie ist für gleiche Wellenlängen unabhängig vom Bilddurchmesser (bis zu sehr kleinen Bilddurchmessern von 30 μ), wie die weitgehende Konstanz des Faktors von $\lg t$ auch bei variiertem D_0 erkennen läßt (s. auch GOLDBERG [1, 77]). Die Schwankungen dieses Faktors können auf Versuchsfehler zurückgeführt werden.

Bei sehr kleinen Schwärzungen bzw. Belichtungen, die in der Nähe der Schwellenwerte der angewandten photographischen Aufnahmeschichten liegen, fand GOLDBERG (1, 83) das Durchmessergesetz (1) nicht mehr gültig. Die Durchmesserkurven zeigen hier eine Anfangskrümmung, bevor sie in den linearen Anstieg übergehen. Abb. 31 gibt die von GOLDBERG bei verschiedenen Emulsionen gefundenen Kurven wieder.

Aus den Kurven der Abb. 31 folgt:

1. Bei kleinen Belichtungen (zwischen 1—10 Schwellenwerten) verhalten sich alle Emulsionsarten ähnlich.

2. Bei höheren Belichtungen (100 und mehr Schwellenwerten) verhalten sich die Emulsionsarten sehr verschieden, und zwar ordnen sie sich im wesentlichen nach ihrer Korngröße, wobei die feinerkörnigen Emulsionen kleinere Lichthofdurchmesser aufweisen.

Die Anfangskrümmung der Durchmesserkurven, die auch von WILDT (*1*, 176—177) bestätigt werden konnte, wird von diesem auf einen veränderten Intensitätsabfall des gestreuten Lichts in unmittelbarer Nähe des Bildrandes gegenüber dem Intensitätsabfall an entfernteren Stellen zurückgeführt. Eine eindeutige Erklärung konnte bisher nicht gegeben werden.

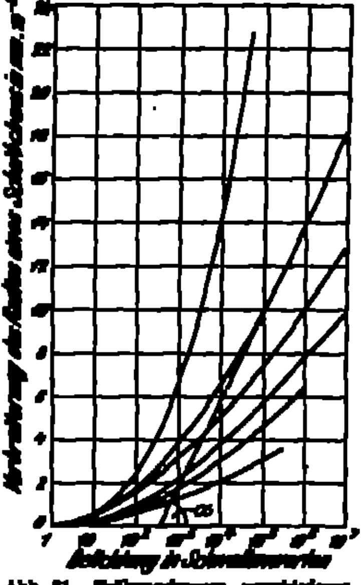


Abb. 31. Trübungskurven verschiedener Emulsionsarten. (Nach GOLDBERG, vgl. Text.) σ = Trübungsfaktor.

Die Tangente der Trübungskurven bzw. den Differentialquotienten

$$\delta = \frac{d\,r}{d \lg t} \quad (r \text{ ist der Radius des D-Lichthofes, } t \text{ die Belichtungszeit}) \qquad (2)$$

hat GOLDBERG (*1*, 82—83) mit **Trübungsfaktor** bezeichnet. Für vergleichende Messungen wird der Trübungsfaktor stets im linear ansteigenden Teil der Trübungskurven (also etwa von einer Belichtung über 100 Schwellenwerten an) gemessen. GOLDBERG nennt die Verbreiterung eines Schalbchens bei einer Erhöhung der Belichtung von 100 auf 1000 Schwellenwerten „**spezifischen Trübungsfaktor**". Aus den Kurven der Abb. 31 ergeben sich die spezifischen Trübungsfaktoren der Tabelle 22:

Tabelle 22. **Spezifische Trübungsfaktoren verschiedener Emulsionen.** (Vgl. Abb. 31.)

Emulsionsart	Spezifischer Trübungsfaktor Δr (10^{-3} mm) zwischen 100 und 1000 Schwellenwerten
LIPPMANN-Schicht	0
JAHR-Diapositiv	0,7
JAHR Photomechanische Emulsion	1,1
Agfa Hochempfindliche Emulsion	1,8
JAHR-Doppelschicht-Platte	2,5
NPG-Bromsilberpapier	4,0

Weitere Messungen von Trübungsfaktoren hat in neuerer Zeit WILDT (*1*, 174) insbesondere bei Verwendung von monochromatischem Licht vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23. **Spezifische Trübungsfaktoren verschiedener Emulsionen in Abhängigkeit von λ.**

Emulsionsart	Spezifischer Trübungsfaktor. — $\Delta\mu$ pro $\Delta \lg t = 1,0$					
	λ = [illegible] μμ	λ = [illegible] bis [illegible] μμ	λ = [illegible] μμ	λ = [illegible] μμ	λ = [illegible] bis [illegible] μμ	λ ~ [illegible] μμ
Agfa Chromoisolar	10	14	16	30	35	—
„ Ultraspezial	10	14	18	25	30	—
„ Panchromatisch	—	10	14	22	30	—
KRANSEDER I. Ortho	—	9	11	16	18	—
Kodak Infra-Red. Spez.	—	10	13	21	35	40

Die Zahlen der Tabelle 23 lassen einen deutlichen Anstieg der Trübungsfaktoren vom Ultraviolett nach dem Rot hin erkennen.

Einige Zahlen, welche die Abhängigkeit des Bilddurchmessers von der Entwicklungszeit[1] kennzeichnen, enthält die Tabelle 24 (WILDT [*1*, 170]).

Tabelle 24. Abhängigkeit des Bilddurchmessers von der Entwicklungsdauer. — Rodinal 1:10. — 18° C.

Entwicklungsdauer	D(s)	
	D_0 = 1,6 mm	D_0 = 0,6 mm
30 Sek.	—	862
1 Min.	161	865
2 Min.	162	868
4 Min.	167	871
8 Min.	167	871

Zwei Entwicklungseffekte, welche für die Lage und Ausdehnung kleiner Scheibchen bei steigender Belichtung bzw. bei wachsendem Lichthof von Bedeutung sind, entdeckten KOSTINSKY einerseits und ROSS andererseits.

Der KOSTINSKY (*1*)-Effekt ist eine Auswirkung der entwicklungshemmenden Reaktionsprodukte des Entwicklers (KBr, Oxydationsprodukte der Entwicklungssubstanz, z. B. Chinon usw., vgl. S. 207), wodurch sowohl Ausdehnung als auch die Abstände der Zentren zweier eng benachbarter kleiner Bilder (z. B. Bilder von Doppelsternen, Spektrallinien) beeinflußt werden.

Bei zwei nahe beieinanderliegenden, stark belichteten Scheibchen, deren Lichthöfe sich berühren oder bei stärkerer Belichtung sogar überdecken, werden die bei der Entwicklung entstehenden Reaktionsprodukte wohl nach den freien Seiten der Scheiben wegdiffundieren können, jedoch nicht auf den benachbarten Seiten. Hier werden sich die Reaktionsprodukte von den beiden Scheibchen her entgegendiffundieren und sich gewissermaßen stauen. Die Folge dieser Stauung entwicklungsverzögernder Reaktionsprodukte ist eine verminderte Ausdehnung des Lichthofes der Scheibchen in der Richtung der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte. Es wird also ein verschiedener Durchmesser der Scheibchen in der Richtung der Verbindungslinie und in der hierzu normalen Richtung entstehen. Zugleich wird sich scheinbar der Abstand der Zentren der Scheibchen vergrößern. Der Effekt wird mit zunehmender Belichtung, d. h. mit zunehmender Schwärzung, wachsen.

Tabelle 25. Daten zur Illustration des KOSTINSKY-Effekts.

Expos.-Zeit	Kreise (Doppelstern-Testobjekt): Abstand der Kanten	Abstand der Zentren	Durchmesser der Scheibchen: in Richtung der Verbindungslinie ihrer Zentren	normal zu der Verbindungslinie ihrer Zentren	Differenz der Durchmesser	Linien, naß: Abstand der Zentren	Linien, trocken: Abstand der Zentren	Linien, trocken: Abstand der Kanten
Sek.	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	0,066	0,413	0,346	0,350	0,004	0,1512	0,1500	0,128
1,9	0,060	0,418	0,354	0,358	0,004	0,1520	0,1490	0,120
3,7	0,053	0,412	0,360	0,366	0,006	0,1502	0,1492	0,107
7,5	0,049	0,416	0,367	0,376	0,009	0,1520	0,1482	0,095
15,0	0,044	0,419	0,374	0,387	0,013	0,1510	0,1485	0,085
30,0	0,041	0,422	0,380	0,396	0,016	0,1506	0,1472	0,072
60,0	0,035	0,425	0,389	0,402	0,013	0,1525	0,1492	0,061
120,0	0,032	0,428	0,396	0,411	0,015	0,1545	0,1468	0,054
240,0	—	—	—	—	—	0,1552	0,1482	0,044
480,0	—	—	—	—	—	0,1552	0,1500	0,035
	Pyro-Soda					Metol-Hydrochinon		

[1] Vgl. auch die sehr instruktiven Mikrophotogramme von Schichtdünnschliffen von ROSS (*5*, 206).

Eine Vorstellung von der Größe des Kostinsky-Effektes gibt die Zusammenstellung in Tabelle 25 nach Ross (4) für benachbarte Scheibchen und Linien.

Von den Daten für die Linien zeigen die Werte der Messungen im nassen Zustand der Schichten den Kostinsky-Effekt am reinsten. Die Werte für den trockenen Zustand der Schichten werden stark durch Überlagerung des Ross-Effektes (s. unten) beeinflußt.

Der Kostinsky-Effekt wird wahrscheinlich durch die gleiche Ursache wie der Eberhard-Effekt (s. S. 224) erzeugt (Ross [4, 362]). Beide Effekte sind Erscheinungsformen der Auswirkung der Diffusionsvorgänge bei der Entwicklung: Der Eberhard-Effekt erfaßt die Inhomogenität der Schwärzung von Flächen, an deren Rande und Mitte, der Kostinsky-Effekt die Ausdehnung und Lage zweier geschwärzter, benachbarter kleiner Flächen.

Ein anderer Entwicklungseffekt, der **Ross-Effekt** (Frank E. Ross [2]) beruht auf einer Gerbung der Gelatine bei der Entwicklung, wodurch die Ausdehnung kleiner, stark geschwärzter Flächen beeinflußt wird. Wie bekannt, gerben manche oxydierte Entwicklungssubstanzen (Pyrogallol, Hydrochinon in ätzalkalischer Lösung) die Gelatine. Da die oxydierten Entwicklersubstanzen an den stark belichteten Schichtstellen entstehen, wird also die Gelatine an den belichteten Stellen gegerbt. Ross entdeckte, daß beim Trocknen der Schichten infolge der Gerbung eine für kleine Flächen beträchtliche Kontraktion stattfindet. Für Bilder kleiner als 0,5 mm Durchmesser ist die Kontraktion proportional dem Bilddurchmesser und kann bei stark gerbenden Entwicklern bis zu 20% des Durchmessers betragen. Sie erreicht ein Maximum für Bilder von 5 mm Durchmesser und kann hier so groß werden, daß sie die Durchmesserzunahme (Lichthof) kompensiert und bei kleinen Schwärzungen sogar übertrifft.

Durch Mikrophotographien von Schichtdünnschliffen hat Ross (2) den Effekt anschaulich wiedergeben können.

Von besonderer Bedeutung sind der Kostinsky- und der Ross-Effekt für astronomische Messungen (photographische Bestimmung der Abstände von Doppelsternen) und spektralanalytische Messungen.

Bezüglich der **Arbeitsmethoden** bei Untersuchungen vorliegender Art ist zwischen zwei Hauptaufgaben zu unterscheiden:

1. der Abbildung der Scheibchen,
2. der Ausmessung des Lichthofdurchmessers.

Die Abbildung der Scheibchen kann durch optische Projektion (Mees) oder durch Kontaktkopie (Goldberg, Wildt) geschehen. Einer sorgfältig ausgeführten Kontaktkopie dürfte der Vorzug zu geben sein, da bei dieser Methode ein evtl. fokaler Lichthof infolge von Bildfehlern vermieden wird. Eine gute Methode zur Erzielung exakter Kontaktkopien von kleinen Kreisen hat Goldberg (1, 78) gegeben: In eine Metallhülse werden drei konisch verlaufende Vertiefungen gebohrt, die nicht bis zur unteren Fläche der Platte durchdringen. Diese Bohrungen sind in ungefähr gleichen Abständen voneinander in Form eines Dreiecks angeordnet. Dann werden die Bohrungen mittels eines Dorns so in die Platte eingetrieben, daß auf der unteren Seite Erhebungen entstehen, die schließlich mit Hilfe feinster Spiralbohrer durchstoßen werden. Man erhält so auf der unteren Seite der Platte drei scharfkantige, kreisrunde Öffnungen, die über der Grundfläche erhaben liegen. Bei dieser Anordnung wird ein gutes Anliegen der Öffnungen auch auf relativ unebenen Flächen (wie sie die normalen handelsüblichen photographischen Glasplatten darstellen) erzielt. Es ist offenbar, daß sehr geringe Zwischenräume zwischen Lochblende und photographischer Schicht große Fehler betr. Lichthofdurchmesser ergeben. Die Öffnungen werden

von oben durch Zwischenschaltung verschiedener Grauscheiben verschieden beleuchtet.

WILDT (1, 170) fand zur Herstellung sehr kleiner (unter 0,3 mm Durchmesser) Abbildungen einen gut anliegenden Spalt, der durch Schrauben verstellt werden konnte, zweckmäßiger als die Lochplatte nach GOLDBERG.

Zur Ausmessung des Lichthofdurchmessers ist ein Mikrometer in Verbindung mit einem Mikroskop (10 bis 30 × lin) und Fadenkreuz geeignet (WILDT [1, 167]). Die Auffassung der Bildgrenzen ist natürlich nicht von einer gewissen Willkür des Beobachters frei zu machen.

18. Der Schärfenfaktor. Wird die Dichte im D-Lichthof auf kleinen Strecken in Richtungen, die senkrecht auf der Kante des entwickelten Bildes stehen, ausgemessen und als Funktion des Abstandes von der Bildkante aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve, welche sinngemäß von GOLDBERG (1, 85) mit „Schärfenkurve" bezeichnet wird. Sie ist in ihrer Form sehr ähnlich der Schwärzungskurve; sie hat ebenfalls S-Form.

Der Gradient dieser Kurve heißt „Schärfenfaktor" oder auch einfach „Schärfe". Der Schärfenfaktor ist also definiert durch den Differentialquotienten:

$$S = \frac{dD}{dx}, \tag{3}$$

wobei D die Dichte im Abstand x, gemessen in Mikron, von der Bildkante bedeutet. Für vergleichende Messungen wird wiederum stets, wie schon beim Trübungsfaktor (vgl. Abschnitt 17, S. 55), der maximale Schärfenfaktor, entsprechend dem geraden, mittleren Teil der Schärfenkurve gewählt. In der Literatur ist mit der Angabe „Schärfenfaktor" bzw. „Schärfe" immer dieser maximale Gradient gemeint.

Messungen und Betrachtungen über den Schärfenfaktor sind u. a. von GOLDBERG (1, 85), ROSS ([3]; s. auch die Monographie [5]) sowie SANDVIK (3) und SILBERSTEIN angestellt.

GOLDBERG hat zuerst die Beziehungen zwischen Schärfenfaktor und Trübungsfaktor festgestellt. Da nämlich

$$S = \frac{dD}{dx} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{dr}{d \lg i} \quad \text{(s. S. 55)}$$

und andererseits die Steilheit einer Emulsion (γ-Wert, s. S. 167):

$$\gamma = \frac{dD}{d \lg i}$$

ist, so folgt für S:

$$S = \frac{\gamma}{\delta}, \tag{4}$$

Da sowohl δ wie auch γ nur für die mittleren, geraden Teile der entsprechenden Kurven gelten sollten, so kann auch die Beziehung (4) nur in Teilen der Schärfenkurve gelten, wo diese Bedingungen für die beiden Faktoren δ und γ erfüllt sind.

GOLDBERG konnte die Gleichung (4) stützen durch die Feststellung, daß eine LIPPMANN-Platte bei ausgesprochen kleinem γ-Wert (flacher Gradation) doch eine recht gute Schärfenwiedergabe aufweist, weil ihr Trübungsfaktor δ äußerst gering ist (vgl. Tabelle 22, Abb. 31). Weiter beruht die ausgezeichnete Schärfenwiedergabe der photomechanischen Platten offenbar auf dem ihnen eigenen großen γ-Wert und kleinen δ-Wert.

Schärfenfaktoren in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes haben ROSS (5) sowie SANDVIK (3) und SILBERSTEIN bestimmt. Die von beiden

Seiten gefundenen Kurven haben die prinzipiell gleiche Form. Die Kurve nach SANDVIK und SILBERSTEIN ist in Abb. 32 wiedergegeben.

Ross hat auch die den einzelnen Punkten seiner Kurve entsprechenden γ- und δ-Werte bestimmt, so daß sich die Beziehung (4) prüfen läßt. In Tabelle 26 sind diese Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 26. Vergleich zwischen experimentell (bei verschiedenen λ) gefundenen und nach Beziehung $S = \frac{\gamma}{\delta}$ berechneten Schärfefaktoren.

λ mμ	γ	δ in μ je 10fache Belichtungssteigerung	$S = \frac{\gamma}{\delta}$	$S_{beob.}$ (ΔD per μ)
400	1,2	9,3	0,13	0,15
440	1,3	13,5	0,10	0,13
480	1,6	17,5	0,09	0,08
520	1,2	20,2	0,06	0,06
560	1,6	22,0	0,07	0,08
600	2,6	23,5	0,11	0,10
640	3,5	24,2	0,14	$0,09_5$

Wie aus den beiden Zahlenreihen der Spalten 4 und 5 der Tabelle 26 ersichtlich ist, stimmen die berechneten und beobachteten Werte des Schärfenfaktors bis auf die langen Wellenlängen gut überein, womit also auch die Gültigkeit der Beziehung (4) gestützt ist. Die Unstimmigkeiten bei den langen Wellenlängen dürften vornehmlich auf die starken Schwankungen des γ-Wertes zurückzuführen sein.

Bei Variation des γ-Wertes durch verschieden lange Entwicklungszeiten (0,75 Minuten und $\gamma = 0{,}71$; 1,5 Minuten und $\gamma = 1{,}16$; 3 Minuten und $\gamma = 1{,}48$) versagte die Formel (4) (Ross [5, 219—220]).

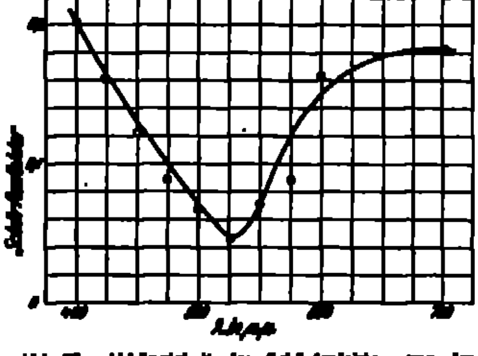


Abb. 32. Abhängigkeit des Schärfefaktors von der Wellenlänge des Lichtes (EASTMAN 40.)

Die praktische Messung der Schärfenkurven wird zweckmäßig mit Hilfe eines KOCHschen Registriermikrophotometers oder Polarisationsphotometers nach KÖNIG-MARTENS, im letzten Fall bei starker Vergrößerung des D-Lichthofes, ausgeführt (TUGMAN [1]; s. auch Ross [6]).

19. Beziehungen der Faktoren: Streuung, Trübungsfaktor und Schärfenfaktor zum Auflösungsvermögen. Das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht wird, wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel dargelegt, für praktisch-messende Zwecke definiert, als die Fähigkeit der Schicht eine maximale Zahl Linien je Millimeter als getrennte, mit dem Auge wahrnehmbare Linien wiederzugeben. Dabei kommt es offenbar weniger darauf an, daß das Auge rein optisch imstande ist, die Linien zu trennen (es kann z. B. ein Mikroskop zu Hilfe genommen werden). Wesentlich ist vielmehr, daß eine der Physiologie des Auges entsprechende minimale Schwärzungsdifferenz zwischen den Linien und deren Zwischenräumen erhalten bleibt.

Ist s der Zwischenraum der Linien und zugleich die Breite der Linien, so wird das Auflösungsvermögen durch die Beziehung

$$R = \frac{1}{2s} \tag{5}$$

definiert.

Bisher ist es nun nicht gelungen, das Auflösungsvermögen photographischer Schichten auf theoretischer Grundlage durch Größen, die der experimentellen Messung zugänglich sind (wie z. B. Trübungsfaktor, Schärfenfaktor usw.), darzustellen. Diese Tatsache erklärt sich durch die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von den vielen Faktoren (vgl. die Zusammenstellung auf S. 50 bzw. die nachfolgenden experimentellen Ergebnisse über das Auflösungsvermögen), die zum Teil auch unter sich wieder voneinander abhängig sind.

Einen erwähnenswerten Versuch zur Lösung dieser Aufgabe hat Ross (3) gemacht:

Zur Vereinfachung sei angenommen, daß der Schwärzungsabfall zwischen der Kante der Linien bis zur Zwischenraummitte linear verlaufe. S sei der Schärfenfaktor, s der Zwischenraum der Linien. Dann ist die Schwärzungsdifferenz zwischen Linie und Zwischenraum:

$$\Delta = \frac{s}{2} S,$$

also

$$s = \frac{2\Delta}{S}.$$

Dieser Wert eingesetzt in (5) ergibt für R:

$$R = \frac{S}{4\Delta}, \text{ oder da } S = \frac{\gamma}{\delta}$$

$$R = \frac{\gamma}{4\Delta \cdot \delta}. \tag{6}$$

Für Δ ist also die kleinste, für die Wahrnehmung durch das Auge hinreichende Schwärzungsdifferenz zu setzen.

Hat diese Formel auch in keiner Weise praktische Bedeutung erlangt, und entspricht sie den Tatsachen wahrscheinlich nur in sehr beschränktem Umfange, so dürfte sie doch die Zusammenhänge zwischen dem Auflösungsvermögen und S bzw. γ und δ im Prinzip richtig wiedergeben und zugleich einen Weg für die theoretische Erfassung der Größe R andeuten.

Das Auflösungsvermögen wird also in großen Zügen, wie auch einleuchtend ist, proportional dem Schärfenfaktor bzw. umgekehrt proportional dem Trübungsfaktor und außerdem proportional der Steilheit der Schwärzungskurve der verwendeten Emulsion sein. Diese Ergebnisse stimmen in großen Zügen durchaus mit den Erfahrungstatsachen überein. Eine experimentelle Prüfung der Gültigkeit der Formel (6) ist bisher nicht vorgenommen worden.

Experimentelle Ergebnisse über das Auflösungsvermögen.

20. Die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von der Beschaffenheit des Prüfrasters. Entsprechend der Definition des Auflösungsvermögens als derjenigen Zahl Linien je Millimeter, die noch gerade getrennt voneinander wiedergegeben werden, stellt man zweckmäßig zur Bestimmung des Auflösungsvermögens Linienraster mit verschiedenen Linienabständen her. Da die notwendige Zahl Linien je Millimeter (100 und mehr) für solche Raster so groß ist, daß die Herstellung von Rastern für Verwendung in Originalgröße schwierig ist, werden im allgemeinen Raster mit bequem exakt herzustellenden Linienabständen ver-

wandt und diese optisch verkleinert auf der zu prüfenden photographischen Schicht entworfen.

Während früher vielfach Raster verwandt wurden, auf denen die Linienweite gleich der Abstandsweite war, ist nach den Arbeiten von SANDVIK diese Art regelmäßiger Raster zur Ermittelung des maximalen Auflösungsvermögens nicht brauchbar. SANDVIK fand nämlich, daß das Auflösungsvermögen

1. von dem Verhältnis Linienbreite zu Abstandsbreite,
2. von dem Kontrast (Dichtedifferenz) zwischen Linie und Zwischenraum

abhängig ist.

Bei den Untersuchungen über die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von der Linienbreite und Abstandsweite benutzte SANDVIK (*1*) einen Raster, welcher dadurch charakterisiert ist, daß der Abstand von Mitte Rasterlinie bis Mitte Zwischenraum konstant ist, daß jedoch die Linien verschieden breit sind oder, mit anderen Worten, daß das Verhältnis zwischen Linienbreite und Abstandsweite variiert (0,13—10,7). Im übrigen war der Raster dem in Abb. 33 dargestellten ähnlich. Durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Rasters können weiter Testobjekte mit verschiedenen Abständen Liniemitte-Zwischenraummitte erhalten werden. Mit Hilfe des Mikroskops wird entschieden, wie weit der Raster aufgelöst ist.

Ist d der Abstand der Rasterlinien je Millimeter auf dem Originalraster, k eine Konstante entsprechend der Vergrößerung oder Verkleinerung, so ist

$$R = \frac{k}{d}.$$

Abb. 33. Strichraster zur Bestimmung des Auflösungsvermögens.

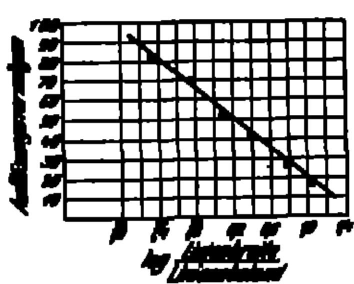


Abb. 34. Abhängigkeit des Auflösungsvermögens vom Verhältnis Linienbreite/Linienabstand des Prüfrasters. EASTMAN-Process.

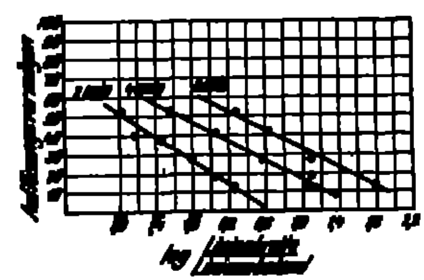


Abb. 35. Vgl. Abb. 42. EASTMAN-Speedway.

Die Abb. 34 und 35 zeigen zwei typische Kurven für die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von dem Logarithmus des Verhältnisses Linienbreite zu Abstandsweite bei verschiedenen Entwicklungszeiten für eine mittelempfindliche und hochempfindliche Emulsion.

Es ergibt sich also eine starke Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von dem erwähnten Verhältnis, und zwar steigt das Auflösungsvermögen mit schmaleren Linien bzw. größerem Abstand.

Eine andere Rasterart, welche ebenfalls verschiedene Linienbreite und Abstandsweite in sich vereinigt, ist der fächerförmige Raster von HUSE (*1*).

Zur Untersuchung des Einflusses des Kontrastes im Testobjekt auf das Auflösungsvermögen wurde von SANDVIK (*2*) ein Strichraster wie Abb. 33 wiedergibt, verwandt.

Der Testraster bestand also aus 25 Gruppen paralleler Linien; jede Gruppe enthält zwei opake Zwischenräume und drei durchlässige Linien (Breite der Linien und Zwischenräume in den einzelnen Gruppen waren einander gleich). Der Abstand s in den verschiedenen Gruppen variierte zwischen 0,13 — 2 mm. Das Original wurde auf $^1/_{[illegible]}$ verkleinert, so daß ein Auflösungsvermögen von 10—154 erfaßt werden konnte. Außerdem waren die Linien von verschiedener Opazität bzw. Dichte, die Zwischenräume hatten eine Dichte 0.

Als Kontrast des Objektes (K) wird das Verhältnis aus den Opazitäten der Linien und der Zwischenräume definiert:

$$K = \frac{O_L}{O_Z}.$$

Da

$$D_L = \lg \frac{1}{T_L} \quad \text{und} \quad D_Z = \lg \frac{1}{T_Z},$$

so wird

$$\lg K = D_L - D_Z,$$

oder wenn $D_Z = 0$, d. h. wenn die Zwischenräume vollkommen lichtdurchlässig sind:

$$\lg K = D_L.$$

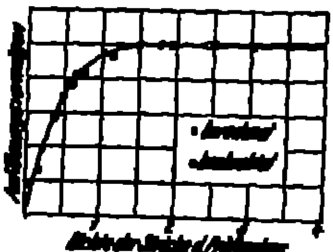


Abb. 36. Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von dem Kontrast des Aufnahmeobjekts. EASTMAN [illegible].

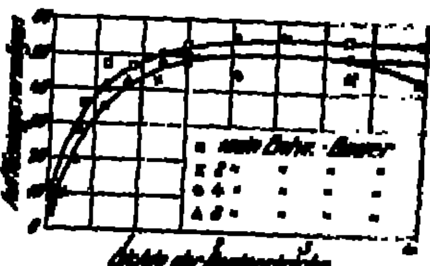


Abb. 37. Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von dem Kontrast im Testraster bei verschiedenen Entwicklungszeiten. EASTMAN [illegible].

Die Resultate dieser Versuchsreihen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. *Das Auflösungsvermögen ist klein bei geringen Kontrasten, es wächst stark mit steigenden Kontrasten und nähert sich einem Grenzwert.*

2. *Die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von dem Kontrast im Testobjekt läßt sich durch eine Formel darstellen:*

$$R = C\,(1 - e^{-\alpha \cdot D})$$

worin C eine Konstante, α eine Konstante } abhängig von der Emulsionsart,

$D = \lg K$, den Kontrast bedeutet.

Abb. 36 zeigt ein Beispiel für den Vergleich zwischen gefundener und berechneter Kurve.

In Abb. 37 ist die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von dem Kontrast bei verschiedenen Entwicklungszeiten dargestellt.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht also hervor, daß bei der Messung des Auflösungsvermögens nicht allein die Zahl der Linien je Millimeter, sondern auch das Verhältnis Linienbreite zu Abstandsweite, sowie der Kontrast (Dichtedifferenz) zwischen Linie und Zwischenraum von Bedeutung sind.

21. Auflösungsvermögen und Emulsionsart. Das Auflösungsvermögen verschiedener Emulsionstypen unter vergleichbaren Bedingungen läßt eine Zusammenstellung von HUSE (1, 125) erkennen. Es wurde ein fächerförmiger Raster

(verschiedene Verhältnisse Linienbreite zu Abstandsweite, Kontrast praktisch ∞;) verwandt und jede Emulsion bis zu gleichem γ-Wert entwickelt (mit Ausnahme der Albuminplatte, die außerdem natürlich physikalisch entwickelt wurde). Tabelle 27 enthält die von HUSE gefundenen Zahlen:

Tabelle 27. **Vergleich des Auflösungsvermögens verschiedener Emulsionen.** Pyro-Entwickler, gleiche γ-Werte.

Emulsionstyp	H.- und D.-Zahlen	Auflösungs-vermögen (Zahl Linien pro mm)
Albuminschicht	0,01	125
W. u. W. Resolution	3,0	81
W. u. W. weiche Process, Panchromatisch	5,0	67
SEED Diapositiv	6,0	63
Kine-Positiv-Film	10,0	43
SEED 23	150,0	35
W. u. W. Panchromatisch	300,0	31
SEED 30	400,0	29
SEED GRAFLEX	450,0	25

Weitere Zahlen bei Verwendung von monochromatischem Licht (nach SANDVIK [5] und SILBERSTEIN) enthält Tabelle 28:

Tabelle 28. **Auflösungsvermögen verschiedener Emulsionen.** (Prüfraster mit verschiedenen Linienabständen, verschiedenen Verhältnissen Linienbreite zu Abstand und verschiedenen Kontrasten [vgl. S. 61/62]. Verschiedene Expositionen und vier verschiedene Entwicklungszeiten.) Die Zahlen stellen das Mittel der Maxima bei vier verschiedenen Entwicklungszeiten dar.

Emulsionstyp	Auflösungsvermögen (Zahl Linien je mm)		Emulsionstyp	Auflösungsvermögen (Zahl Linien je mm)	
	$\lambda =$ [illegible] $\mu\mu$	$\lambda =$ [illegible] $\mu\mu$		$\lambda =$ [illegible] $\mu\mu$	$\lambda =$ [illegible] $\mu\mu$
EASTMAN Process	104	—	EASTMAN D. C. Ortho	74	60
EASTMAN 33	96	57	EASTMAN 40	74	43
W. u. W. Pan.	81	64	EASTMAN Speedway	73	40

Die Emulsionen ordnen sich nach ihrer Empfindlichkeit.

Da in großen Zügen angenommen werden kann, daß die mittleren Korngrößen der angeführten Emulsionen mit den Empfindlichkeiten zunehmen, d. h. die Trübungsfaktoren zunehmen (vgl. S. 56) und die γ-Werte abnehmen, so kann man in den Zahlen eine Bestätigung der Beziehung

$$R = K \cdot \frac{\gamma}{\beta \cdot \Delta} \quad \text{(vgl. (6) auf S. 60)}$$

erblicken.

Von besonderem Interesse ist das Auflösungsvermögen der nassen Jodsilberkollodiumplatten, da diese bei der Autotypie (vgl. S. 479) für Zwecke verwandt werden, die höchstes Auflösungsvermögen verlangen. ROSS (3, 228) fand für derartige Schichten ein Auflösungsvermögen von 175 Linien je Millimeter. Dieser Wert stellt das Doppelte bis Dreifache des Wertes einer Prozeß- bzw. Photomechanischen Gelatineemulsion dar.

Das hohe Auflösungsvermögen der Kollodiumplatten wird im wesentlichen durch folgende Faktoren bedingt:

1. durch dünne Schicht und physikalische Entwicklung, d. h. Oberflächenentwicklung,
2. durch geringe Korngröße.

Beide Faktoren bewirken, daß der Trübungsfaktor außerordentlich klein und somit nach (6) das Auflösungsvermögen sehr groß wird.

Weiteres Versuchsmaterial (SANDVIK [5] und SILBERSTEIN) enthält Tabelle 30.

Tabelle 30. **Auflösungsvermögen verschiedener Emulsionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.** — Strichraster nach SANDVIK (vgl. S. 61). — Die Zahlen stellen Mittelwerte aus den Maxima für verschiedene Expositionen und Entwicklungszeiten dar.

λ mμ	Auflösungsvermögen (Zahl Linien je mm)			
	W. u. W.-Pan	Eastman Speedway	Eastman 40	Eastman Process
380	90	90	79	119
400	92	85	79	109
425	81	73	74	104
450	78	63	66	94
475	55	48	51	76
500	56	46	44	
525	63	43	44	
550	64	40	43	
575	65		45	
600	68			
625	59			
650	61			
675	59			
700	59			
725	59			

In neuester Zeit haben SCHAUM (*10, 59*) und KLEIN an Mikrophotogrammen von Emulsionsschicht-Dünnschliffen im Prinzip die vorstehend verzeichneten Ergebnisse bestätigen können. Die Dünnschliffe geben Querschnitte von Linien wieder. Es ist auf ihnen deutlich sichtbar, daß der D-Lichthof vom Violett nach den längeren Wellen zu wächst. — In der Arbeit finden sich außerdem wertvolle Vorschriften und Anweisungen zur Herstellung von Dünnschliffen.

f) Struktur und Eigenschaften der entwickelten Schichten.

24. Die Struktur des entwickelten Silbers. — Der WEIGERT-Effekt an entwickelten Schichten. Die Substanz des entwickelten Silbers photographischer Bromsilber-Gelatineschichten ist wohl nie anders als aus metallischem Silber bestehend angesehen worden. Nach Zerstörung der Gelatine verhält sich die schwarze Substanz der entwickelten Schicht völlig wie metallisches Silber, löst sich in Salpetersäure, und diese Lösung zeigt alle Reaktionen des Ag-Ions; vor allem läßt sie sich — am exaktesten nach der Methode von VOLHARD — titrieren, was zuerst von SHEPPARD (*14*) und MEES ausgeführt wurde.

Die Struktur des Silbers in den entwickelten Schichten ist in neuester Zeit mit Hilfe der Röntgenspektroskopie nach R. BLUNCK (*1*) und P. P. KOCH untersucht worden. Es wurden hierzu photographische Trockenplatten bei kräftigem Tageslicht im Metolhydrochinonentwickler entwickelt, dann fixiert und gewässert. Hierauf wurden die entwickelten Gelatineschichten von der Glasplatte abgelöst und getrocknet. Aus den Präparaten wurden 15 Kreisscheibchen herausgestanzt und zu einem Plättchen von etwa 0,25 mm Gesamtdicke aufeinandergelegt. Ein gleiches Plättchen wurde nach Ausfixieren des (unentwickelten) Bromsilbers, also aus reiner Gelatine bestehend, hergestellt, um die Wirkung der Gelatine zu ermitteln bzw. zu eliminieren. Mit diesen Plättchen wurden nun DEBYE-SCHERRERsche Aufnahmen gemacht, und diese führten auf das flächenzentrierte, kubische Raumgitter. Somit ergibt sich, daß die Struktur des Silbers in den

entwickelten photographischen Schichten die des gewöhnlichen metallischen Silbers ist.

Die Verteilung der entwickelten Körner in den Schichten ist im allgemeinen natürlich vollkommen unregelmäßig. Das entwickelte Silber ist also optisch isotrop. Jedoch ist es nach Versuchen WEIGERTS (*5* und *6*) und seiner Mitarbeiter auch möglich, anisotropes, entwickeltes Silber zu erhalten, d. h. den WEIGERT-Effekt (s. auch S. 412 und dieses Handbuch Bd. 3, S. 46) bei entwickelten Schichten zu erhalten. Wird eine geeignete Brom- oder Chlorsilbergelatineschicht mit linear polarisiertem Licht bestrahlt und normal chemisch (Eisenoxalat, Metol-Hydrochinon) oder physikalisch (vor dem Fixieren) entwickelt, so ist das entwickelte Silber in der Schicht derartig angeordnet, daß seine optische Achse parallel der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der polarisierten, erregenden Strahlung ist. Das Silber ist also anisotrop bzw. dichroitisch. Da die primär erzeugte Anisotropie (im latenten Bild) nicht direkt optisch zu beobachten ist, sondern erst durch die Entwicklung sichtbar gemacht werden muß, nennt WEIGERT den so erhaltenen Photodichroismus „induzierten Photodichroismus".

Der vorstehend erwähnte induzierte Photodichroismus ist abhängig von der Wellenlänge und der Erregungszeit (Belichtungszeit) des auffallenden polarisierten Lichtes sowie von der Entwicklungsdauer. Für langwelliges Licht ist es vorwiegend negativ, für kurzwelliges positiv. (Betreffend dieser Beziehungen vgl. dieses Handbuch Bd. 3, S. 48.) WEIGERT sieht in dieser Abhängigkeit des induzierten Photodichroismus von der Wellenlänge eine „Farbentüchtigkeit" der photographischen Platte, denn es ist möglich, aus dem Charakter des Dichroismus (s. WEIGERT [*6*]) die Wellenlänge des erregenden Lichtes bis auf ca. 10 $\mu\mu$ zu bestimmen.

Der WEIGERT-Effekt kann nur dann auftreten, wenn in dem absorbierenden Medium das polarisierte Licht als solches erhalten bleibt. Das Medium darf daher das einfallende polarisierte Licht nicht durch diffuse Reflexion depolarisieren, wie es bei hochempfindlichen, grobdispersen Emulsionsschichten der Fall wäre. Als geeignet erwiesen sich dagegen sehr feinkörnige Diapositivschichten (Imperial-Gaslight-Lantern-Plate und LUMIÈRE-Diapositiv [Ton chaud]) und LIPPMANN-Schichten.

Die vorstehend beschriebenen Beobachtungen haben WEIGERT zu einer neuen Theorie des photographischen Prozesses, der Mizellartheorie, geführt (s. Fußnote auf S. 147).

Eine Anordnung der entwickelten Köner in bestimmten Richtungen, also gewissermaßen ebenfalls eine Anisotropie des entwickelten Silbers, wird auch in Schichten, die mit α-Strahlen bestrahlt wurden, erhalten (vgl. die Abb. 182 und 183, S. 281).

36. Die Abhängigkeit der Größe des entwickelten Korns von Entwicklungs- und Belichtungsbedingungen. Die Verteilung des entwickelten Silbers in der Schicht wird durch das Bromsilberkorn der unentwickelten Schicht einerseits und durch die Dynamik des Entwicklungsvorganges andererseits bestimmt.

Die experimentellen Ergebnisse bei der Erforschung dieser Probleme sind in weitem Maße von dem Stand der Technik des Mikroskops abhängig. Daher konnten neuere Forscher ältere mit ihren Resultaten leicht überholen. Die ältesten Arbeiten auf dem in Rede stehenden Gebiet stammen von SCHAUM (*5*) und BELLACH bzw. von BELLACH (*1*). Es folgen dann SHEPPARD (*14*) und MEES, LUMIÈRE (*3*) und SEYEWETZ und wesentlich später KOCH (*3*) und DU PREL.

Aus dea Abb. 41a—c erkennt man deutlich, daß die Körner auf Bruchteile ihrer Dimensionen beim Entwickeln ihre gegenseitige Lage beibehalten, daß

sie im allgemeinen ihre Größenausdehnung und Form bei Ausentwicklung nicht ändern, und daß nur manche von den Körnern eine Art Auswüchse erhalten.

In einzelnen Fällen ist jedoch eine wesentliche Veränderung der Kornform beobachtet worden, wie Abb. 42 zeigt. Hier haben sich die normal aussehenden



a b c

Abb. 41 a—c. Mikrophotogramme (1500 fach) von unentwickelten, kurz entwickelten und ausentwickelten Bromsilberkörnern. (Aus [illegible] [illegible] u. [illegible]; vgl. auch die Abb. 43 u. 42, S. 73 mit den Abb. [illegible] u. [illegible], S. [illegible].)

Bromsilberkörner nach normaler Belichtung und Entwicklung in langgestreckte Silbergebilde verwandelt (s. KOCH (3) u. DU PREL).

In neuerer Zeit haben TUTTLE (2) und TRIVELLI das Fortschreiten der Entwicklung kinematographisch-mikrophotographisch aufgenommen.



Abb. 42. Kornformänderung beim Entwickeln. Links Bromsilberkorn. Rechts Silberkorn. [illegible]-[illegible]platte.

Die Abhängigkeit der Struktur der Silberkörner in der entwickelten Schicht vom Entwicklungsvorgang ist von folgenden Gesichtspunkten aus untersucht:

1. Abhängigkeit der Korngröße von der Zusammensetzung des Entwicklers (Entwicklersubstanz, Alkalität, Verdünnung).

2. Abhängigkeit der Korngröße von der Belichtungsdauer.

3. Abhängigkeit der Korngröße von der Entwicklungsdauer.

4. Abhängigkeit der Korngröße von der Entwicklungsart (physikalischer oder chemischer Entwicklung).

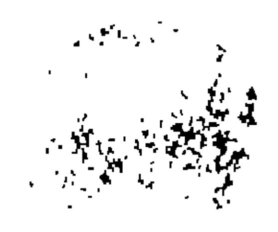
Über die Abhängigkeit der Korngröße von der Zusammensetzung des Entwicklers haben LUMIÈRE (3) und SEYEWETZ zuerst gearbeitet. Diese Autoren erhielten mit gewissen weniger energisch wirkenden Entwicklern sehr durch-

dichtige Silberniederschläge mit auffallenden Durchsichtsfarben, so daß sie vermuteten, daß diese Silberniederschläge von anderer Struktur seien als die gewöhnlich erhaltenen. In einer Versuchsreihe wurden daraufhin folgende Entwicklersubstanzen nacheinander systematisch untersucht:

Hydrochinon,	Paramidophenol,
Pyrogallol,	Edinol,
Eikonogen,	Diamidophenol,
Hydramin,	Glycin,
Brenzkatechin,	Adurol,
Metol,	Metol-Hydrochinon,
	Metochinon,

Paraphenylendiamin,
Orthoamidophenol.

Mit diesen Entwicklern wurden Bromsilbergelatineplatten, die mit Emulsion von ein und demselben Ansatz begossen waren und somit gleiche Korngröße bzw. Korngrößenverteilung hatten, entwickelt. Und zwar wurde die Entwicklungs-



a b c

Abb. 43. Wirkungsweise des Paraphenylendiaminentwicklers.
a = Unentwickeltes Korn. b = Teilentwickeltes Korn. — Nicht fixiert. c = Entwickeltes Korn. — Fixiert.

dauer derart geregelt, daß die gleichartig belichteten Sensitometerstreifen möglichst gleich intensiv entwickelt waren. Die mikroskopische Untersuchung dieser Schichten ergab folgende Befunde:

1. Die Größen der Silberkörner, die durch verschiedene Entwickler, bestehend aus Entwicklersubstanz, Alkali und Sulfit reduziert wurden, sind in weiten Grenzen gleich.

2. Die Entwickler, die sich auf die Wirkung des Paraphenylendiamins oder des Orthoamidophenols mit alkalischem Sulfit (ohne Alkali; vgl. S. 188) gründen, geben ein wesentlich feineres Silberkorn als die anderen Entwickler.

Der zweite Satz wurde von Koch (3) und Du Prel bestätigt. Die Abb. 43 zeigt auf einem Mikrophotogramm die Wirkungsweise des Paraphenylendiamins. Man erkennt, daß die Feinkörnigkeit des entwickelten Silbers offenbar dadurch zustande kommt, daß der Entwickler nur einzelne Teile des Bromsilberkorns reduziert, andere dagegen offenbar trotz reichlicher Belichtung und langdauernder Entwicklung noch nicht reduziert hat.

Um den Einfluß der Temperatur und der Alkalität des Entwicklers festzustellen, wurden von Lumière (3) und Seyewetz zwei Versuchsreihen mit Hydrochinon und Diamidophenol gemacht. Sensitometerstreifen wurden bei 5°, 15°, 25° und 35° mit den genannten Entwicklern bis zu gleichen Schwärzungen entwickelt. Andererseits wurde für ein und dieselbe Temperatur der Einfluß

der Alkalität des Entwicklers geprüft, indem in einer Reihe von Versuchen die Menge des alkalischen Karbonats vermehrt oder vermindert wurde und dem Amidolentwickler von normaler Zusammensetzung steigende Mengen Natriumbisulfit zugesetzt wurden, um das Bad sauer zu machen und so die normale Entwicklungsdauer stark zu verlängern. Die mikroskopischen Bilder der Silberniederschläge zeigten in keinem Falle merkliche Unterschiede in der Größe der entwickelten Körner.

Ein anderes, interessanteres Ergebnis hatten die entsprechenden Versuche mit dem Paraphenylendiaminentwickler. Wurden diesem wachsende Mengen Alkalikarbonat zugeführt, so nähert sich, wie zunächst die bloße Betrachtung der Schicht in der Durchsicht zeigt, die Farbe des Silberniederschlags derjenigen, die mit anderen Entwicklern erhalten wird. Das mikrophotographische Bild zeigt, daß die Korngröße des entwickelten Silbers mit vermehrtem Alkaligehalt des Entwicklers wächst, bis man den für normale Entwickler optimalen Alkaligehalt erreicht hat. Die Dispersität des vom Paraphenylendiaminentwickler reduzierten Silbers wird dann kommensurabel mit der von den anderen, gebräuchlichen Entwicklern erzeugten, ebenso wie die Energie des Entwicklers (gemessen an der Entwicklungsdauer) vergleichbar mit der anderer Entwickler wird.

Lumière und Seyewetz geben als Resultat dieser Untersuchungen eine Klassifikation der Entwickler nach der Dispersität des von diesen entwickelten Silbers wie folgt:

1. Typus, sehr feines Korn: Paraphenylendiamin oder Orthoamidophenol in Gegenwart von Natriumsulfit allein.

2. Typus, etwas gröberes Korn: Paraphenylendiamin oder Orthoamidophenol, versetzt mit Natriumsulfit und einer kleinen Menge Alkalikarbonat.

3. Typus, feines Korn: Paramidophenol mit Natriumsulfit allein. Metochinon und Natriumsulfit allein oder versetzt mit Aceton. Paraphenylendiamin versetzt mit Natriumsulfit und Natriumkarbonat. Normaler Entwickler mit Metolelkonogen oder Ortol. (Hierher gehören die sog. „Feinkornentwickler" der phot. Praxis; s. auch S. 197.)

4. Typus, normales, grobes Korn: Normale Entwickler mit Metol-Hydrochinon, Hydramin, Paramidophenol, Hydrochinon, Pyrogallol, Edinol, Amidol (dasselbe in Gegenwart von Natriumbisulfit) oder mit Metochinon in Gegenwart von Lithiumhydroxyd.

Der größte Sprung besteht zwischen dem Typus 1 und 2, während die Typen 2—3 unter sich nur sehr geringe Differenzen zeigen.

Über den Einfluß von Belichtungsdauer und Entwicklungsdauer haben Sheppard (14, 77) und Mees instruktive Messungen gemacht, durch welche die früheren mehr qualitativen Resultate von Schaum (6) und Bellach bestätigt wurden.

Den Einfluß der Belichtungsstärke und Entwicklungsdauer auf die Korngröße illustrieren die Tabellen 31—33:

Tabelle 31. Einfluß der Belichtungsstärke auf die Korngröße. Entwicklungsdauer 2 Min. in n/10 Eisenoxalat bei 20° C.

Belichtung mk.-m.-Kerzen	Flächeninhalt der Körner qmm	Mittlerer Durchmesser der Körner μ
1,03	$1,33 \cdot 10^{-6}$	1,01
1,87	$1,45 \cdot 10^{-6}$	1,31
2,10	$1,35 \cdot 10^{-6}$	1,23
5,17	$1,85 \cdot 10^{-6}$	1,30
11,2	$1,90 \cdot 10^{-6}$	1,52
23,0	$2,10 \cdot 10^{-6}$	1,82

Für die Variation der Belichtungsstärke wurde eine Intensitätsskala benutzt. Durch Änderung der Zeit bei konstanter Intensität wurden ähnliche Resultate erzielt.

Tabelle 32. Einfluß der Entwicklungsdauer auf die Korngröße. Belichtung 1,30 sek.-m.-Kerzen. Entwickler n/10 Eisenoxalat bei 20° C.

Entwicklungsdauer Min.	Dichte	Durchmesser für Körner der mittleren Schicht μ	Durchmesser für Körner der unteren Schicht μ
2,0	0,150	1,08	0,8
6,0	0,260	1,24	1,0
8,0	0,349	1,57	1,4
16,0	0,543	1,60	1,6
∞	0,586	1,67	1,7

Tabelle 33. Einfluß der Belichtungsstärke bei Ausentwicklung in n/12,5 Eisenoxalat.

Belichtung sek.-m.-Kerzen	Dichte	Flächeninhalt der Körner μ²	Durchmesser der Körner μ
2,04	0,277	1,94	1,35
4,66	0,966	2,17	1,65
7,75	1,496	1,90	1,59
12,90	2,400	2,14	1,71
27,90	3,400	1,90	1,59
54,80	4,300	2,18	1,65
209,0	—	2,03	1,56

Die Tabellen zeigen deutlich, daß

1. bei kleinem Entwicklungsgrad (γ) die Korngröße mit der Belichtungsdauer wächst (vgl. Tabelle 31),

2. bei zunehmender Entwicklungsdauer die Korngröße wächst, bis sie bei γ_∞ unabhängig von der Exposition ist (vgl. Tabelle 32).

Diese Ergebnisse von Sheppard und Mees gelten strenggenommen nur für Emulsionen mit weitgehend einheitlichen Körnern, wie sie wohl auch von den Verfassern bei ihren Versuchen verwendet wurden. Bei hochempfindlichen Emulsionen mit sehr verschieden großen Körnern dagegen kann die Kornmasse mit der Belichtungsdauer bei Ausentwicklung abnehmen, weil die größeren, d. h. empfindlicheren Körner zuerst entwickelt werden (vgl. S. 234, Tabelle 147).

Ein weiterer Faktor, der die Korngröße des entwickelten Silbers beeinflussen kann, ist der Bromkaliumgehalt des Entwicklers. Tabelle 34 enthält Versuchsergebnisse von Sheppard und Mees.

Tabelle 34. Einfluß von Bromid im Entwickler auf die Korngröße des entwickelten Silbers. Entwicklungsdauer 1 Min. n/10 Eisenoxalat.

Belichtung sek.-m.-Kerzen	Korndurchmesser (ohne KBr) μ	Korndurchmesser entwickelt mit n/200 KBr μ
1,01	0,9	—
2,04	0,94	Punkte
4,66	1,05	Punkte
7,75	1,14	0,8
12,90	—	0,85
27,90	1,43	1,08
54,50	—	1,23
112,0	1,65	1,45

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle folgt, daß Bromid, entsprechend der makroskopischen Beobachtung der Verzögerung des Entwicklungsvorganges, auch mikroskopisch die Korngröße verringert. Außerdem ist bemerkenswert, daß der Einfluß des Bromids um so größer ist, je kleiner die Belichtungsdauer ist. Die Tatsache, daß Bromid im Entwickler die Schwärzungskurve steiler macht, findet hierin ihre Erklärung. Ferner wurde festgestellt, daß die Korngröße mit wachsender Bromidkonzentration abnimmt.

b

Abb. 44 a u. b. Entwickeln nach dem Fixieren. — a Bromsilberkorn (Lumière Kino-Emulsion). b Dasselbe nach dem Fixieren entwickelt.

Wird jedoch ausentwickelt, so ergibt ein Vergleich der folgenden Tabelle 35 mit der oben gegebenen Tabelle 33, daß die Körner in einem mit Bromid versetzten Entwickler dieselbe Größe erreichen wie in einem bromidfreien.

Tabelle 35. Einfluß des Bromids im Entwickler auf die Korngröße des entwickelten Silbers bei Ausentwicklung.
n/10 Eisenoxalat mit n/200 KBr.

Belichtung sek.-m.-Kerzen	Flächeninhalt der Körner μ^2	Mittlerer Korndurchmesser μ
2,04	1,7	1,35
27,8	1,9	1,42
209,0	2,0	1,39

Abb. 44a und b zeigt zwei Mikrophotogramme von einer unentwickelten (a) und einer nach der Methode der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren (s. II, C, b, Nr. 66, S. 203) entwickelten Emulsion (b) (Koch [3] und du Prel).

Ein Vergleich der Bilder zeigt, daß im allgemeinen jedem Bromsilberkorn ein entwickeltes Silberkorn entspricht, wenn auch die Übereinstimmung nicht ganz so ins einzelne geht wie bei der gebräuchlichen Art der chemischen Entwicklung. So ist z. B. mehrfach zu beobachten, daß Bromsilberkörner, zum Teil auch gerade größere, nicht zu einem entwickelten Silberkorn geführt haben. Der Grund hierfür kann in einem Wegschwemmen der Keime des latenten Bildes beim Fixieren liegen, kann aber auch durch eine Vernichtung der Keime durch das Thiosulfat verursacht sein, da die Versuche mit 2proz. Fixierbad ausgeführt sind und Thiosulfat, wie Lumière und Seyewetz zuerst nachgewiesen haben, die Keime des latenten Bildes zum Teil vernichtet (vgl. Tabelle 34, S. 132). Typisch für die Entwicklung nach dem Fixieren scheint die Kornvergröberung zu sein, denn viele Silberkörner sind auf dem Mikrophotogramm wesentlich größer als die ursprünglichen Bromsilberkörner.

27. Die Tiefenverteilung der entwickelten Körner in der Schicht. Das Fortschreiten der Entwicklung einer photographischen Schicht in die Tiefe ist vornehmlich ein Problem der Diffusion der Entwicklerflüssigkeit in die Schicht. Weiter spielen dabei die Quellung der Gelatine und die Verarmung des Entwicklers eine Rolle. Die Abb. 45 und 46 zeigen nach Becker (15, 63) und Noddack (s. auch die Abb. 136 und 138, S. 210 und 211) den zeitlichen Verlauf der Durchentwicklung einer Schicht. Die Abbildungen sind Mikrophotogramme von (Film)schichten, die nach verschieden langer Entwicklung mit einem Mikrotom senkrecht zur Schichtoberfläche in dünne Lamellen zerschnitten wurden.

Auch SHEPPARD (*14*) und MEES haben die Entwicklung in die Tiefe verfolgt durch Einstellen des Mikroskopobjektivs auf die Oberfläche der Schicht und nachheriges Hinabsenken des Objektivs bis auf die untersten sichtbaren Teilchen.



Abb. 45. Abb. 46.

Abb. 45 u. Abb. 46. Vordringen des Entwicklers in die Tiefe der Schicht während zwei verschiedener [illegible]. Schicht und [illegible] wurden (nach der Entwicklung) mit dem Mikrotom in [illegible] geschnitten und mikrophotographiert. (Vergr. [illegible]fach.)

Die scheinbare Dicke, die man an der Mikrometerschraube des Mikroskops abliest, gibt die wirkliche Dicke, wenn man sie mit $\frac{n_1}{n_2}$, dem Verhältnis der beiden entsprechenden Brechungsindices der Gelatine und der Immersionsflüssigkeit des Objektivs multipliziert. Die Tabellen 36—38 enthalten Versuchsdaten derartiger Untersuchungen.

Tabelle 36. Abhängkeit des Fortschreitens der Entwicklung in die Tiefe der Schicht von der Belichtungsdauer bei kurzer Entwicklung mit n/10 Eisenoxalat bei 20° C. Entwicklungsdauer 2 Min.

Belichtung sek.-m.-Kerzen	Dicke der Schicht mm	Belichtung sek.-m.-Kerzen	Dicke der Schicht mm
2,04	2,26 · 10[illegible]	27,0	2,30 · 10[illegible]
4,06	2,23 · 10[illegible]	54,5	2,55 · 10[illegible]
7,75	2,21 · 10[illegible]	112,0	2,41 · 10[illegible]
12,0	2,23 · 10[illegible]		

Tabelle 37. Abhängigkeit des Fortschreitens der Entwicklung in die Tiefe der Schicht von der Belichtungsdauer bei langer Entwicklung mit n/10 Eisenoxalat bei 20° C. Entwicklungsdauer 10 Min.

Belichtung sek.-m.-Kerzen	Schichtdicke mm	Belichtung sek.-m.-Kerzen	Schichtdicke mm
0,101	1,15 · 10[illegible]	0,776	1,30 · 10[illegible]
0,204	1,16 · 10[illegible]	1,290	1,96 · 10[illegible]
0,466	1,18 · 10[illegible]	2,790	2,33 · 10[illegible]

Schließlich ist noch die Entwicklungsdauer variiert worden.

Tabelle 38. Abhängigkeit des Fortschreitens der Entwicklung in die Tiefe der Schicht von der Entwicklungsdauer.
Belichtung: 1,38 sek.-m.-Kerzen. — n/10 Eisenoxalat.

Entwicklungsdauer Min.	Dichte	Schichttiefe mm	Entwicklungsdauer Min.	Dichte	Schichttiefe mm
2,0	0,130	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	10,0	0,542	$2{,}03 \cdot 10^{-2}$
4,0	0,230	$2{,}07 \cdot 10^{-2}$	∞	0,586	$2{,}03 \cdot 10^{-2}$
8,0	0,349	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$			

Aus den gegebenen Zahlen lassen sich folgende Sätze aufstellen:

1. Bei konstanter, kurzer Entwicklung ist die Tiefe des Bildes von der Exposition nahezu unabhängig (Tabelle 36).

2. Mit zunehmender Entwicklungsdauer nimmt die Tiefe rasch bis zu einem Maximum für jede Belichtung zu. Dann bleibt sie konstant (Tabelle 38).

3. Bei langer Entwicklung nimmt die Tiefe mit der Belichtungsdauer (bei sehr kleinen Belichtungen) zunächst zu und konvergiert dann gegen den Grenzwert, der ihr durch die Dicke der Gelatineschicht gegeben ist (Tabelle 37).

Der letzte Satz ist bedingt durch die verschieden starke Absorption der Lichtstrahlen in der Schicht. In den obersten, der Lichtquelle am nächsten liegenden Kornschichten wird mehr Licht absorbiert als in den unteren. Hierdurch werden in diesen Kornlagen mehr Körner entwickelbar als in den unteren. Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Bestrahlung der Schichten mit Röntgenstrahlen. Hier wird die Strahlung infolge der geringen Absorption der Röntgenstrahlen (ca. 2%, vgl. S. 106) in der Schicht (praktisch) gleichmäßig absorbiert. Infolgedessen ist eine Abhängigkeit der Entwickelbarkeit der Körner von der Schichttiefe hier nicht vorhanden. Die entwickelten Körner einer Röntgenaufnahme sind daher — auch bei den geringsten Belichtungen — bei genügend langer Entwicklungszeit (ca. 5 Minuten) über die ganze Schichttiefe gleichmäßig verteilt (vgl. Eggert [3a, 55, Abb. 6]; s. auch Nr. 60, S. 209).

Über die Verteilung der Körner in entwickelten Schichten bei Bestrahlung mit langsamen Elektronen s. S. 110; bei Bestrahlung mit α-Strahlen s. S. 279.

28. Kornzahl und Entwicklung bzw. Belichtung. Diese mehr qualitativen Sätze können nach der quantitativen Seite ergänzt werden, wenn man die Abhängigkeit der entwickelten Kornzahl in der Schicht von Belichtung und Entwicklung verfolgt, wie dies ebenfalls Sheppard und Mees zuerst getan haben.

Wie zu erwarten ist, steigt die Zahl der entwickelten Körner mit der Exposition.

Sheppard (*14*, 80 ff.) und Mees nahmen die Messungen an unverdünnten Schichten vor, indem sie die Ablesungen in den verschiedenen Schichttiefen durchführten (Tabelle 39 und 40).

Tabelle 39. Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der Belichtung.
Entwicklungsdauer 2 Min. 0,1 n Eisenoxalat.

Belichtung sek.-m.-Kerzen	Dichte	Kornzahl je 100 qmm der Gesamtschichten	Kornzahl je Volumeneinheit der Schicht
1,38	0,150	5,70	$54{,}2 \cdot 10^{6}$
2,76	0,229	8,32	$78{,}4 \cdot 10^{6}$
7,20	0,287	11,70	$110{,}0 \cdot 10^{6}$

Die Volumeneinheit der Schicht ist ein Prisma von 1 qmm Grundfläche und einer Höhe, die gleich der Schichtdicke ist.

Tabelle 40. (Vgl. Tabelle 39; gegen Tabelle 39 ist die Entwicklungsdauer variiert.) Entwicklungsdauer 6 Min. 0,1 n Eisenoxalat. (Andere Emulsion als in Tab. 39.)

Belichtung mk.-m.-Kerzen	Dichte	Kornzahl je 100 qmm des Gesichtsfeldes	Kornzahl je Volumeneinheit
0,347	0,127	30,0	$23{,}9 \cdot 10^6$
0,825	0,190	51,0	$40{,}6 \cdot 10^6$
1,334	0,339	81,0	$64{,}5 \cdot 10^6$

In neuerer Zeit pflegt man **Kornzählungen an Einkornschichten** vorzunehmen. Einen Vergleich von Kornzahlen, die auf Einkornschichten ermittelt sind, mit den entsprechenden Dichten der unverdünnten Schicht gibt die Tabelle 41 nach Messungen von SCHEFFERS (*1*, 112).

Tabelle 41. **Zunahme der entwickelten Körner (Spalte 3) einer Einkornschicht mit der Belichtung (Spalte 1). — Neben den Kornzahlen der Einkornschicht sind die den Belichtungen entsprechenden Dichten der unverdünnten, normalen Emulsionsschicht angegeben (Spalte 2).**

Entwicklungsdauer 5 Min. $^1/_{20}$ Rodinal. Emulsion: Agfa-„Spezial".

Auffallende Lichtmenge Lumensek.·cm⁻²	Dichte der unverdünnten Emulsion	Kornzahl·cm⁻², $^1/_{10}$ Emulsion	Auffallende Lichtmenge Lumensek.·cm⁻²	Dichte der unverdünnten Emulsion	Kornzahl·cm⁻², $^1/_{10}$ Emulsion
0	0,02	$1{,}09 \cdot 10^5$	$3{,}98 \cdot 10^{-2}$	1,96	$8{,}19 \cdot 10^6$
$5{,}62 \cdot 10^{-6}$	0,08	$5{,}58 \cdot 10^5$	$8{,}91 \cdot 10^{-2}$	2,05	$8{,}48 \cdot 10^6$
$1{,}26 \cdot 10^{-5}$	0,14	$1{,}45 \cdot 10^6$	$1{,}99 \cdot 10^{-1}$	2,14	$8{,}70 \cdot 10^6$
$2{,}82 \cdot 10^{-5}$	0,23	$1{,}98 \cdot 10^6$	$4{,}47 \cdot 10^{-1}$	2,17	$8{,}98 \cdot 10^6$
$6{,}31 \cdot 10^{-5}$	0,34	$2{,}90 \cdot 10^6$	1,00	2,10	$8{,}80 \cdot 10^6$
$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	0,58	$3{,}38 \cdot 10^6$	2,25	2,06	$9{,}02 \cdot 10^6$
$3{,}16 \cdot 10^{-4}$	0,82	$4{,}29 \cdot 10^6$	5,00	1,96	$8{,}79 \cdot 10^6$
$7{,}08 \cdot 10^{-4}$	0,90	$4{,}75 \cdot 10^6$	$1{,}12 \cdot 10$	1,82	$8{,}64 \cdot 10^6$
$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	1,10	$5{,}73 \cdot 10^6$	$2{,}51 \cdot 10$	1,65	$8{,}30 \cdot 10^6$
$3{,}55 \cdot 10^{-3}$	1,40	$6{,}13 \cdot 10^6$	$1{,}26 \cdot 10^2$	1,36	$8{,}51 \cdot 10^6$
$7{,}94 \cdot 10^{-3}$	1,56	$6{,}97 \cdot 10^6$	$6{,}30 \cdot 10^2$	1,14	$8{,}45 \cdot 10^6$
$1{,}78 \cdot 10^{-2}$	1,72	$7{,}46 \cdot 10^6$	$3{,}16 \cdot 10^3$	1,10	$8{,}31 \cdot 10^6$

Die Ergebnisse der Tabellen 36 bis 41 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Kornzahl wächst mit der Belichtung und ist bei mäßig langer Entwicklung und normaler Belichtung nahezu proportional der Dichte. Bei Überbelichtung bzw. im Gebiet der Solarisation treten Abweichungen auf, indem die Kornzahl annähernd konstant bleibt, während die Dichte abnimmt.

Das Anwachsen der Kornzahl mit der Entwicklungsdauer bei konstanter Belichtung zeigt Tabelle 42 und Abb. 47 (nach SHEPPARD [*14*] und MEES).

Mit der Entwicklungsdauer wächst die Zahl der entwickelten

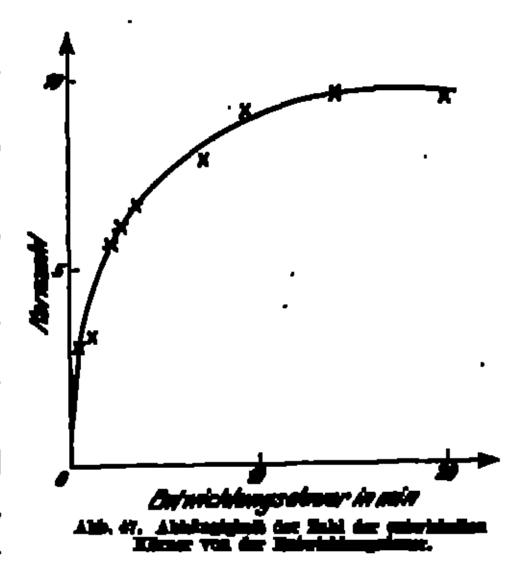


Abb. 47. Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der Entwicklungsdauer.

Körner zunächst rasch, um allmählich gegen einen Grenzwert zu konvergieren.

Tabelle 43. **Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner von der Entwicklungsdauer** (vgl. Abb. 47).

0,1 n Eisenoxalat; Belichtung 0,25 sek.-m.-Kerzen.

Entwicklungsdauer Min.	Kornzahl je 100 qmm des Gesichtsfeldes	Kornzahl je Volumeneinheit der Schicht	Entwicklungsdauer Min.	Kornzahl je 100 qmm des Gesichtsfeldes	Kornzahl je Volumeneinheit der Schicht
0,5	3,35	$31,5 \cdot 10^6$	7,0	8,58	$80,9 \cdot 10^6$
1,0	3,54	$33,3 \cdot 10^6$	9,0	10,03	$94,5 \cdot 10^6$
2,0	6,10	$57,5 \cdot 10^6$	14,0	10,50	$99,0 \cdot 10^6$
2,5	6,45	$60,5 \cdot 10^6$	20,0	10,40	$98,9 \cdot 10^6$
3,5	7,20	$67,8 \cdot 10^6$			

29. **Die Deckkraft des entwickelten Silbers.** Die **Dispersität des entwickelten Silbers** ist von großer Bedeutung für die **Abhängigkeit der optischen Dichte von der Silbermenge je Flächeneinheit der Schicht** (über die Dichte vgl. Abschnitt Nr. 49, S. 151).

Die Beziehung zwischen **Dichte und Silbermenge** hat in der Form des Verhältnisses von $\frac{D}{Ag}$ offenbar eine physikalische Bedeutung. Der Quotient

$$K = \frac{D}{S}, \tag{1}$$

worin S die Silbermenge pro Flächeneinheit, D die Dichte bedeutet, wird sinngemäß mit „Deckkraft" des Silbers bezeichnet. Der reziproke Wert dieses Verhältnisses dagegen ist nach HURTER und DRIFFIELD die „photometrische Konstante":

$$P = \frac{S}{D}.$$

Wird die Masse des Silbers $= c \cdot N \cdot a^{\frac{3}{2}}$ gesetzt (c ist eine Konstante, welche das spez. Gew. des Silbers usw. enthält, N die Kornzahl je Flächeneinheit, a die Projektion eines Korns), so ergibt sich für P der Ausdruck:

$$P = \frac{S}{D} = \frac{c \cdot N \cdot a^{\frac{3}{2}}}{N \cdot a} = c \cdot \sqrt{a}$$

oder für die Deckkraft:

$$K = \frac{c'}{\sqrt{a}}. \tag{1a}$$

Innerhalb einer Emulsion sollten daher photometrische Konstante und Deckkraft in erster Annäherung — denn die Ergebnisse sind bei Vernachlässigung der gegenseitigen Überdeckung der Körner gewonnen — unabhängig von der Kornzahl und abhängig von der Größe der entwickelten Körner sein. Die Unabhängigkeit von der Kornzahl käme einer Unabhängigkeit von Belichtungs- und Entwicklungsdauer gleich, sofern hierbei nur die Kornzahl und nicht auch die Korngröße bzw. Korngestalt variiert. Da jedoch auch die Korngröße von Belichtungs- und Entwicklungsdauer nicht immer unabhängig ist (vgl. S. 70ff.), so sollte die Konstanz von P bzw. K bei Variation dieser Faktoren nur in geringem Grade bestehen bleiben. Vor allem von der Entwicklungsdauer sollten P und K nur bei völliger Ausentwicklung unabhängig sein.

Wird in der Formel (1) für die Deckkraft die Dichte durch die Silbermenge bzw. Kornmasse (M) ausgedrückt, und zwar in der auf S. 153 angegebenen

Form (3) nach ARENS (*10*), EGGERT und HEISENBERG, so ergibt sich für die Deckkraft der Ausdruck ($S = N \cdot M$):

$$K = \frac{0{,}435 \cdot f}{d^{\frac{1}{3}}} \cdot M^{-\frac{1}{3}}, \qquad (2)$$

wobei D die Dichte des entwickelten Silbers ist.

Aus der Formel (2) lassen sich jetzt sehr übersichtlich die verschiedenen Faktoren erkennen, von denen die Deckkraft abhängig ist. Durch Einsetzen experimentell festgestellter Wertepaare von M und K an Emulsionen mit peptisiertem Bromsilber (nach ARENS [*18*] und KIPPHAN) konnten ARENS, EGGERT und HEISENBERG den durch die Gleichung (2) gegebenen Funktionsverlauf bestätigen.

Für sehr verschiedenkörnige Emulsionen werden die Verhältnisse insofern besonders ungünstig, als die Empfindlichkeit und Entwickelbarkeit der verschiedenen Korngrößenklassen sehr verschieden und daher M stark abhängig von der Entwicklung und Belichtung ist.

Für verschiedene Emulsionsarten müssen aber in jedem Fall K und P infolge der Korngrößenunterschiede variieren, und zwar müssen feinkörnige Emulsionen stärker deckendes Silber entwickeln als grobkörnige.

Die experimentellen Untersuchungen über die Deckkraft bestätigen die obigen mit Hilfe theoretischer Betrachtungen gezogenen Folgerungen insofern, als sie ergeben, daß alle erwogenen Möglichkeiten tatsächlich eintreten können, daß also nicht eigentlich von einer photometrischen **Konstante** gesprochen werden kann.

Zunächst ist für verschiedene Emulsionen die Deckkraft tatsächlich immer sehr verschieden. Es ergibt sich z. B. folgende Tabelle (s. MEIDINGER [*1*, 104] und TOLLERT [*1*, 91]):

Tabelle 43. **Deckkraft** (d. i. **Dichte: mg Ag je 100 qcm) des entwickelten Silbers verschiedener Emulsionen.**

Emulsionsart	Mittlerer AgBr-Korndurchmesser μ	Deckkraft
Höchstempfindliche Emulsion (Agfa-„Spezial“) . . .	1,3	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$
Photomechanische Emulsion (Agfa-„Reproduktion“)	0,72	$10{,}0 \cdot 10^{-3}$
Diapositiv-Emulsion (Agfa-Diapositiv)	ca. 0,3	$12{,}0 \cdot 10^{-3}$
LIPPMANN-Emulsion	0,003	$17{,}0 \cdot 10^{-3}$

Wie ersichtlich ist, steigt also die Deckkraft des entwickelten Silbers mit abnehmender Korngröße in der unentwickelten Emulsion.

Zieht man an Stelle der Silbermenge die Kornzahl in Betracht, definiert man also die Deckkraft als

$$K' = \frac{D}{\text{Kornzahl} \cdot \text{cm}^{-2}},$$

so ergibt sich für verschiedene Emulsionen folgende Tabelle 44 (nach J. EGGERT [*18*, 801] und W. NODDACK):

Tabelle 44. **Deckkraft** (d. i. **Dichte: Kornzahl** · cm^{-2}) **zweier verschiedener Emulsionen.** — Exposition: Röntgenstrahlen (vgl. auch Text und Abb. 48/49).

Belichtung (rel.)	Agfa Röntgenfilm			Agfa Kinopositivfilm		
	Kornzahl cm^{-2} Z	$s - s_0$ D	Deckkraft $\frac{s-s_0}{Z} = \frac{D}{Z}$	Kornzahl cm^{-2} Z	$s - s_0$ D	Deckkraft $\frac{s-s_0}{Z} = \frac{D}{Z}$
0	$1{,}5 \cdot 10^{6}$	0,07	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{6}$	0,02	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
2	$1{,}8 \cdot 10^{6}$	0,12	$6{,}7 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{6}$	0,03	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
25	$6{,}8 \cdot 10^{6}$	0,33	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	$4{,}2 \cdot 10^{6}$	0,07	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
Mittel	—	—	$5{,}8 \cdot 10^{-8}$	—	—	$1{,}6_5 \cdot 10^{-8}$

Aus Abb. 48 und 49 sind die (entwickelten) Korngrößen der beiden Emulsionen zu ersehen.

Die Dichte ist in dieser Tabelle unter Berücksichtigung des Lichtverlustes, den der Schichtträger (vornehmlich durch Reflexion) beim Photometrieren verursacht, berechnet worden. (In der Tabelle mit s_0 bezeichnet.) Die Resultate sind bei Bestrahlung der Schichten mit Röntgenstrahlen gefunden worden. Hierdurch wird im Vergleich zu Lichtstrahlen an dem Befund jedoch nichts Wesentliches geändert. Das Ergebnis würde in beiden Fällen das gleiche sein:

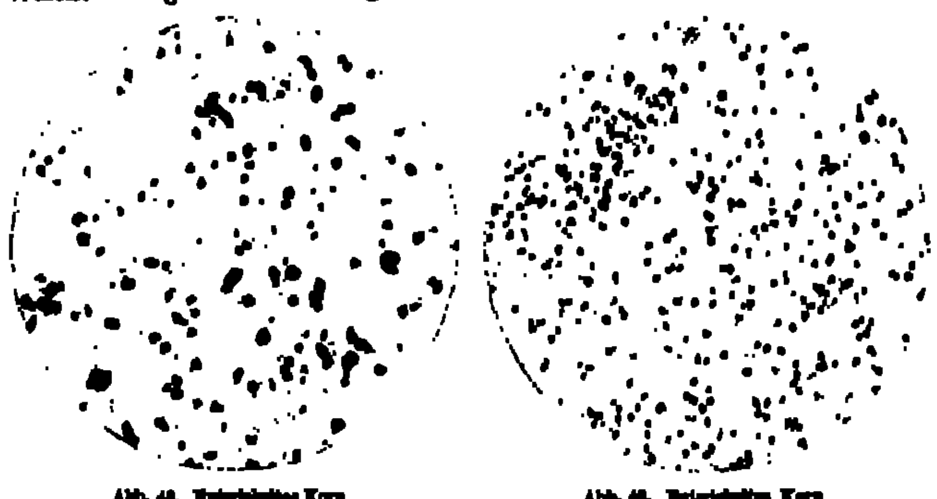


Abb. 48. Entwickeltes Korn der Agfa-Röntgenfilm-Emulsion. (Vergr. 600fach.) (Bromsilberkorn s. Abb. 18a, S. [illegible])

Abb. 49. Entwickeltes Korn der Agfa-Kinepositivfilm-Emulsion. (Vergr. 600fach.) (Bromsilberkorn s. Abb. 18b, S. [illegible])

Die Deckkraft eines Korns wächst mit steigender Korngröße; ein Ergebnis, das freilich in gewisser Weise trivial und jedenfalls nicht so bemerkenswert wie das der Tabelle 43 ist.

Diese Ergebnisse gelten wohlgemerkt für die Definition

$$K' = \frac{D}{\text{Kornzahl} \cdot \text{cm}^{-2}}.$$

Für

$$K = \frac{D}{\text{Silbermenge} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

nimmt die Deckkraft mit steigender Korngröße (Tabelle 43) ab.

Eine Abhängigkeit von der Belichtung ist nicht zu erkennen.

Weniger einheitlich sind entsprechend den theoretischen Betrachtungen und Voraussagen die Ergebnisse für die Änderung der Deckkraft bei Variation der Belichtungsdauer.

Hurter (*1*) und Driffield, Sheppard (*14*) und Mees sowie Eder (zitiert nach Sheppard [*14*] und Mees) fanden Konstanz für P bzw. K in Dichtegrenzen von 0,*525*—2,0 bzw. von 0,*5*—3,*5*.

Sheppard und Mees wandten hierbei zuerst das heute allgemein übliche Verfahren zur Bestimmung des metallischen Silbers in photographischen Schichten an: Die Titration des in Salpetersäure gelösten Silbers nach Volhard mit Rhodanammonium. Bezüglich Einzelheiten s. II, C, 51, S. 159 und II, B, 48 und 43, S. 120 und 133.

Wesentlich andere Resultate als Hurter und Driffield und deren Nachfolger erhielten Sheppard (*6*) und Ballard in einer neueren, sehr umfang-

reichen Arbeit. Aus den im folgenden mitgeteilten Tabellen und Kurven ist deutlich zu ersehen, daß die Deckkraft von Belichtungsdauer und Entwicklungsdauer für manche Emulsionen sehr stark und für andere wiederum fast nicht abhängig ist. Als Entwickler benutzen SHEPPARD und BALLARD:

p-Aminophenolhydrochlorid . . . 0,728 g
Natriumsulfit . . . . 5,0 g
Natriumcarbonat . . . . 5,0 g
mit Wasser aufgefüllt auf 100 ccm.

Tabelle 45—51. Deckkraft (d. i. Dichte: mg Ag je 100 qcm) in Abhängigkeit der Belichtungsdauer und Entwicklungsdauer bei verschiedenen Emulsionen.

Prozeßemulsion (vgl. Abb. 50 u. 52).

Tabelle 45. 1 Minute Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	0,09	2,12	4,25
0,3	0,21	3,70	5,69
0,6	0,34	6,00	5,69
0,9	0,50	7,83	6,04
1,2	0,68	9,04	7,40
1,5	0,80	10,15	7,88
1,8	0,90	10,63	8,47
2,1	1,07	11,8	9,35
2,4	1,14	12,05	8,70

Tabelle 46. 2 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	0,21	4,58	4,58
0,3	0,36	7,58	4,69
0,6	0,53	11,05	4,84
0,9	0,80	14,00	5,88
1,2	1,15	17,55	6,45
1,5	1,24	19,7	6,30
1,8	1,58	21,3	7,46
2,1	1,87	23,1	8,12
2,4	2,07	23,4	8,84

Tabelle 47. 4 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	0,38	9,17	4,15
0,3	0,62	13,2	4,70
0,6	0,80	16,45	4,88
0,9	1,47	26,0	5,60
1,2	1,88	32,6	5,84
1,5	2,26	37,4	6,05
1,8	2,48	39,8	7,08
2,1	3,18	41,6	7,63
2,4	3,83	46,8	8,23

Tabelle 48. 8 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	0,68	16,7	3,7
0,3	0,92	21,7	4,30
0,6	1,10	30,0	4,05
0,9	1,50	34,4	4,03
1,2	2,20	45,0	5,08
1,5	3,11	53,8	5,78
1,8	4,15	63,8	6,52

Tabelle 49. 16 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	1,01	20,4	3,43
0,3	1,31	36,7	3,57
0,6	1,66	42,8	3,90
0,9	2,33	51,3	4,55
1,2	2,91	59,3	4,90
1,5	3,84	66,5	5,78

Commercialfilm (vgl. Abb. 51 u. 53).

Tabelle 50. 1 Minute Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	0,18	3,86	4,05
0,3	0,27	4,37	6,18
0,6	0,37	5,29	7,00
0,9	0,46	5,48	8,34
1,2	0,55	6,01	9,05
1,5	0,65	7,0	9,26
1,8	0,75	7,3	10,10
2,1	0,83	7,63	10,90
2,4	0,97	8,0	12,00

Tabelle 51. 2 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,0	0,38	6,7	5,50
0,3	0,47	7,6	6,21
0,6	0,59	8,46	7,00
0,9	0,78	9,80	7,97
1,2	0,90	10,25	8,70
1,5	1,07	11,50	9,34
1,8	1,22	11,8	10,30
2,1	1,34	12,25	10,90
2,4	1,45	12,3	11,80

Tabelle 52. 4 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10²
0,0	0,56	12,8	4,38
0,3	0,79	16,0	4,93
0,6	1,07	18,9	5,66
0,9	1,33	20,0	6,66
1,2	1,63	21,7	7,52
1,5	1,95	24,5	7,93
1,8	2,32	26,8	8,65
2,1	2,60	28,4	9,16
2,4	2,87	28,4	10,00

Tabelle 53. 8 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10²
0,0	—	—	—
0,6	1,39	28,4	4,90
0,9	1,83	33,5	5,46
1,2	2,23	41,1	5,43
1,5	2,73	45,0	6,06
1,8	3,20	49,8	6,41
2,1	3,70	53,4	6,94

Tabelle 54. 16 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10²
0,3	1,32	30,9	4,27
0,6	1,78	37,0	4,80
0,9	2,17	45,8	4,74
1,2	2,71	52,4	5,18
1,5	3,32	59,6	5,58
1,8	3,89	60,3	6,45

Die Werte dieser Tabellen sind in den Abb. 50—53 graphisch dargestellt, und zwar ist einmal die Deckkraft in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer und einmal in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer aufgetragen. Der Verlauf der Kurven läßt sich in jedem Fall durch Korngrößenveränderungen erklären:

1. Die Deckkraft nimmt mit zunehmender Entwicklungsdauer ab, entsprechend der Kornvergrößerung bei steigender Entwicklungsdauer.

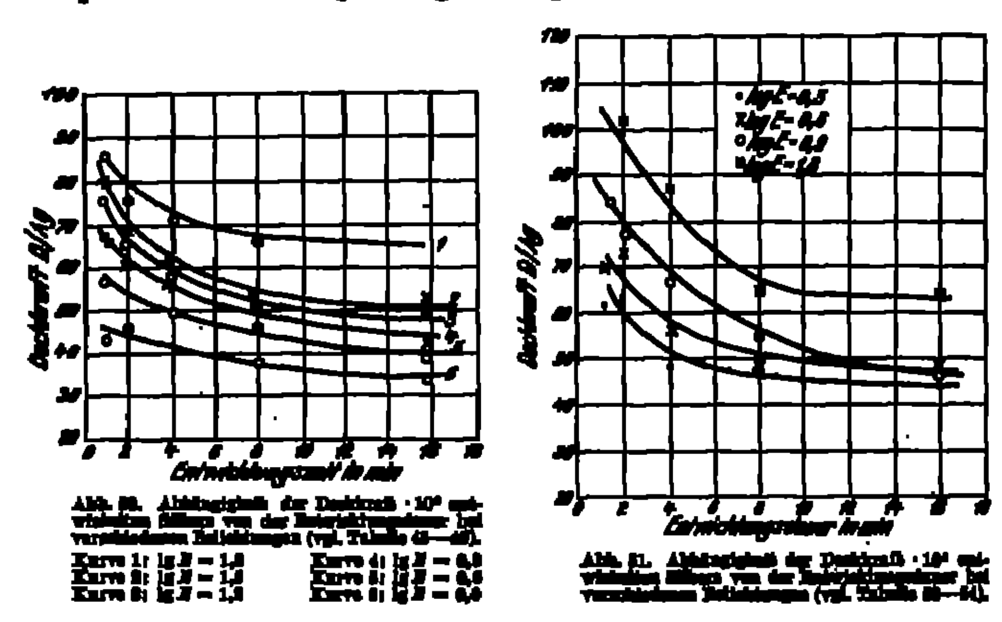


Abb. 50. Abhängigkeit der Deckkraft · 10² entwickelten Silbers von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Belichtungen (vgl. Tabelle [illegible]).
Kurve 1: lg E = 1,8 Kurve 4: lg E = 0,9
Kurve 2: lg E = 1,5 Kurve 5: lg E = 0,6
Kurve 3: lg E = 1,2 Kurve 6: lg E = 0,3

Abb. 51. Abhängigkeit der Deckkraft · 10² entwickelten Silbers von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Belichtungen (vgl. Tabelle [illegible]).

2. Die Deckkraft nähert sich mit steigender Entwicklungsdauer einem Grenzwert, entsprechend der Konvergenz der Korngröße gegen einen Grenzwert bei Ausentwicklung. (Besonders deutlich bei der Commercial-Film-Emulsion.)

3. Die Deckkraft steigt nahezu proportional mit dem Logarithmus der Exposition an. Die Kurven nähern einander in ihrem Verlauf mit steigender Entwicklungszeit. Dieses Ergebnis läßt sich mit der verschiedenen Empfindlichkeit bzw. Entwickelbarkeit verschiedener Korngrößenklassen, wie sie offenbar in den beiden hier besprochenen Fällen vorliegen, erklären: Die größeren Körner werden zuerst entwickelt, so daß bei kleineren Belichtungen das entwickelte Silber

gröbere Struktur hat als bei größeren Belichtungen. Diese Unterschiede werden um so größer sein, je kürzer entwickelt wird, und sie werden sich um so mehr ausgleichen, je mehr der Zustand der Ausentwicklung erreicht wird. (Also variables M in Formel (2), S. 77.)

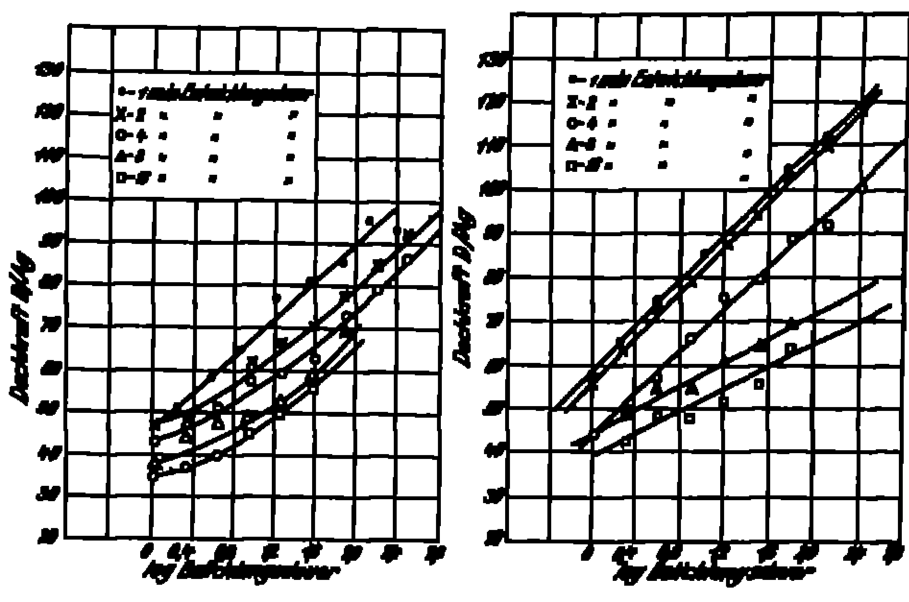


Abb. [illegible]. Abhängigkeit der Deckkraft · 10² des entwickelten Silbers von der Belichtung bei verschiedenen Entwicklungszeiten (vgl. Tabelle 45—49).

Abb. [illegible]. Abhängigkeit der Deckkraft · 10² des entwickelten Silbers von der Belichtung bei verschiedenen Entwicklungszeiten (vgl. Tabelle 50—54).

Übereinstimmend mit dem auf theoretischem Wege gewonnenen Resultat ergibt sich, daß die Deckkraft um so weniger von Belichtungsdauer und Entwicklungszeit abhängt, je einheitlicher die Korngrößen in der Emulsion sind.

Ein Beispiel für weitgehende Unabhängigkeit von den beiden erwähnten Faktoren enthält ebenfalls die Arbeit von SHEPPARD (6) und BALLARD. Hier liegt also offenbar eine sehr einheitlich gekörnte Emulsion vor:

Tabelle 55—59. Deckkraft (d. i. Dichte : mg Ag je 100 qcm) in Abhängigkeit von der Belichtung und der Entwicklungsdauer. — Nur geringe Abhängigkeit der Deckkraft (vgl. dagegen Tabelle 45—54).

Processemulsion.

Tabelle 55.
1 Minute Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10²
0,9	0,06	0,87	6,9
1,2	0,14	2,0	7,04
1,5	0,26	3,64	7,14
1,8	0,45	6,34	7,19
2,1	0,65	8,24	7,87
2,4	0,84	10,0	8,24
2,7	1,03	11,8	8,63

Tabelle 56.
2 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10²
0,6	0,07	0,95	7,36
0,9	0,15	1,73	8,70
1,2	0,28	3,81	7,35
1,5	0,50	7,8	6,41
1,8	0,82	12,6	6,49
2,1	1,16	16,8	6,90
2,4	1,49	20,5	7,25
2,7	1,71	23,2	7,36

Tabelle 57. 4 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,6	0,12	2,0	6,52
0,9	0,25	4,16	6,02
1,2	0,45	7,5	6,02
1,5	0,76	12,0	6,37
1,8	1,12	18,4	6,09
2,1	1,52	26,2	5,80
2,4	2,09	34,7	6,02
2,7	2,65	41,2	6,41

Tabelle 58. 8 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,3	0,16	3,12	5,12
0,6	0,26	5,2	5,00
0,9	0,44	8,5	5,18
1,2	0,72	13,7	5,26
1,5	1,15	21,0	5,49
1,8	1,54	28,6	5,49
2,1	2,06	36,4	5,66
2,4	2,59	45,1	5,74
2,7	3,26	51,3	6,37

Tabelle 59. 16 Minuten Entwicklungsdauer.

lg E	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10^2
0,3	0,34	7,46	5,18
0,6	0,44	10,6	4,17
0,9	0,65	17,5	3,72
1,2	1,00	23,9	4,18
1,5	1,50	35,9	4,18
1,8	1,96	42,3	4,63
2,1	2,50	50,4	4,95
2,4	3,11	58,0	5,32
2,7	3,74	66,6	5,62

Zur Bestimmung des Silbers ist bei diesen Untersuchungen von SHEPPARD und BALLARD eine kolorimetrische Methode ausgearbeitet worden, die es gestattet, schnell und sehr exakt noch sehr kleine Silbermengen zu bestimmen. Hierbei wird die Schicht mit Schwefelsäure zerstört und das Silber durch Zusatz von Bromwasser in AgBr übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak und Natriumsulfid wird das Bromsilber in Silbersulfid verwandelt. Die braungelbe Suspension von Silbersulfid wird schließlich mit Hilfe von Testlösungen kolorimetriert.

Eine in neuerer Zeit erschienene Arbeit von TOLLNER (*1*) enthält Daten, die auf die Abhängigkeit der Deckkraft von Belichtung bei einer außerordentlich feinkörnigen LIPPMANN-Emulsion (bezüglich Korngrößenvergleich mit anderen Emulsionen vgl. Tabelle 43) schließen läßt. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle 60. Deckkraft (d. i. Dichte : mg Ag je 100 qcm) in Abhängigkeit von der Belichtung bei einer LIPPMANN-Emulsion.

Belichtung: Anzahl hν · 436 μμ eingestrahlt pro qcm und sek	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10^2	Mittel	Belichtung: Anzahl hν · 436 μμ eingestrahlt pro qcm und sek	Dichte	mg Ag / 100 qcm	Deckkraft 10^2	Mittel
0	0,05	0,57	8,8	12	$10,80 \cdot 10^{15}$	2,62	16,02	16,2	16,5
	0,06	0,40	15,0			2,69	16,30	16,5	
$0,34 \cdot 10^{15}$	0,26	1,14	23	16,5	$21,60 \cdot 10^{15}$	3,71	19,04	19,5	18,5
	0,20	2,01	10			3,46	19,46	17,8	
$0,68 \cdot 10^{15}$	0,60	3,50	17	17,5	$43,2 \cdot 10^{15}$	3,71	19,25	19,2	19,5
	0,53	3,16	18			3,91	19,62	19,7	
$1,36 \cdot 10^{15}$	1,00	6,20	16	15	$86,4 \cdot 10^{15}$	3,91	19,36	20,0	19,5
	0,90	6,46	14			3,91	20,45	19,2	
$2,70 \cdot 10^{15}$	1,75	10,14	17	15,5	$172,8 \cdot 10^{15}$	3,55	20,09	17,6	18,0
	1,50	10,54	14			3,91	21,52	18,1	
$5,40 \cdot 10^{15}$	2,16	12,94	15,6	15,5	$345,60 \cdot 10^{15}$	3,91	18,76	21,0	20,5
	2,15	14,30	15,2			3,66	18,25	20,0	

Auch hier erkennt man einen deutlichen Anstieg mit der Belichtung, allerdings in größerem Umfang erst bei Belichtungen, die dem neutralen Teil der Schwärzungskurve bzw. der Solarisation entsprechen. Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung überein, daß im Solarisationsgebiet die Körner nicht mehr durchentwickelt werden, daß also die Dispersität des entwickelten Silbers hier größer ist als bei normalen Belichtungen (vgl. II, C, 85, S. 275).

Für Schichten, die durch Peptisierung von gefälltem Bromsilber in Gelatinelösung hergestellt waren, fanden ARENS (*12*) und KIPPHAN ebenfalls, daß bei chemischer Entwicklung im Solarisationsgebiet die Deckkraft des entwickelten

Ag wächst. Bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren jedoch nimmt nach den Versuchen der genannten Verfasser die Deckkraft ab. Dieser Unterschied wird durch die Beobachtung erklärt, daß die Solarisation bei der chemischen Entwicklung im wesentlichen auf eine Korngrößenverminderung, bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren aber auf eine Kornzahlverminderung zurückzuführen ist (vgl. II, C, 87, S. 287).

Für die Deckkraft der Schleierdichte fanden SHEPPARD und BALLARD ganz abnorm geringe Werte:

Tabelle 51. Deckkraft (d. i. Dichte : mg Ag je 100 qcm) von Schleiersilber.

Emulsion: Kodak-„Commercialfilm".

Entwicklungsdauer Min.	Dichte	$\frac{\text{mg Ag}}{100 \text{ qcm}}$	Deckkraft 10^2
32	0,35	10	3,45
64	0,78	25	3,12
128	1,24	58	2,15
256	1,34	65	2,06
1024	1,34	78	1,73

Aus den Tabellen 50 bis 54 ersieht man, daß die Deckkraft des normal entwickelten Silbers dieser Emulsion 3—4mal so groß als die des Schleiersilbers sein kann.

30. Das Optische Streuvermögen entwickelter Schichten. Wie aus den Ergebnissen des Abschnitts Nr. 29 geschlossen werden kann, spielt für die Lichtdurchlässigkeit einer optisch inhomogenen Schicht, wie sie eine entwickelte photographische Schicht darstellt, das optische Streuvermögen eine große Rolle.

Methoden zur Bestimmung des optischen Streuvermögens sind zuerst von GOLDBERG (*9*, 197 f.) und SCHEFFERS (*6*) vorgeschlagen. Sie knüpfen mehr oder weniger an die beiden Haupteffekte, die durch die Streuung hervorgerufen werden, an.

Betrachtet man ein Objekt, z. B. vorteilhaft einen Strichraster, durch eine streuende Silberschicht hindurch, so beobachtet man zweierlei:

1. Die Konturen des Objekts erleiden eine Verwaschung, die um so größer ist, je stärker die Schicht streut.

2. Die Helligkeitsunterschiede am beobachteten Objekt werden ausgeglichen, und zwar um so mehr, je stärker die Schicht streut.

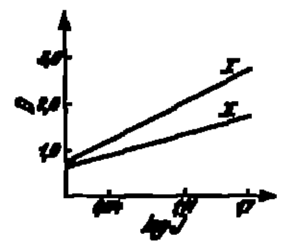


Abb. 54. (Vgl. Text.)

Der zweite Effekt wurde in neuerer Zeit von BECKER (*6*) und ARCHENHOLD als Grundlage zur Ausarbeitung einer Meßmethode für die Streuung benutzt: Es wurden vier quadratische Felder, die diffuses Licht verschiedener Intensität ausstrahlten, mit einem photographischen Apparat auf Platten, die einen möglichst ausgesprochenen „geraden Teil" der S-Kurve haben (Agfa-Spezial bzw. Ultra-Spezial), aufgenommen. Der Schwärzungsgrad der Felder auf der Platte wurde mit dem MARTENS-Polarisationsphotometer bestimmt und danach eine Kurve gezeichnet. Wird nun eine geschwärzte photographische Platte zwischen die leuchtenden Felder und das Aufnahmeobjektiv geschaltet und um so viel länger belichtet, bis das dunkelste Feld die gleiche Schwärzung zeigt wie ohne Zwischenschaltung der Schicht, so verläuft, wie Abb. 54 zeigt, die Schwärzungskurve der Felder auf der Platte flacher (Kurve II) als ohne Zwischenschicht (Kurve I).

Der Winkel zwischen den Kurven wird als Maß für die Streuung der Schicht verwendet. Da er sich für nicht zu große Expositionsänderungen, d. h. solange man sich im geraden Teil der Schwärzungskurve befindet, nicht verändert, können die Kurven parallel zu sich selbst verschoben werden, so daß man sie sich von demselben Ordinatenpunkt ausgehend denken kann (Abb. 55).

Die Kurven ergaben sich stets mit großer Annäherung als gerade Linien. Die **Streuung** wird demnach definiert als:

$$\sigma = \frac{\Delta B}{\Delta C} \text{ (Abb. 55).}$$

Schon ABNEY (4) sowie SHEPPARD (14, 43) und MEES haben erkannt, daß die Streuung abhängig ist von der Entfernung der streuenden Schicht von der Lichtquelle. Für die genannten Forscher war diese Feststellung für ihre Dichtemessungen von Wichtigkeit, während sie durch die Konstruktion der modernen Polarisationsphotometer nach MARTENS fortfällt. Es war daher wichtig, zunächst diese Verhältnisse zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 62 und Abb. 56 enthalten.

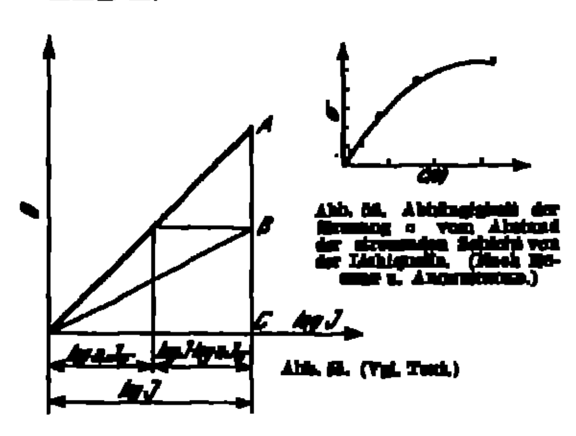


Abb. 55. (Vgl. Text.)

Abb. 56. Abhängigkeit der Streuung σ vom Abstand der streuenden Schicht von der Lichtquelle. (Nach EGGERT u. ARCHENHOLD.)

Tabelle 62. Abhängigkeit der Streuung σ vom Abstand der streuenden Schicht von der Lichtquelle (nach EGGERT und ARCHENHOLD) (vgl. Abb. 56).

Abstand der Schicht von der Lichtquelle cm	Streuung σ
0	0
1	0,010
2	0,055
4	0,090
8	0,215
16	0,370
(Schicht vor dem Objektiv) 32	0,460

Man sieht, daß die Streuung mit wachsender Entfernung der Schicht von der Lichtquelle zunächst proportional zunimmt und schließlich gegen einen Grenzwert konvergiert. Aus den Versuchsdaten folgt, daß es bei Dichtemessungen notwendig ist, die Messungen im Abstand 0 von der Photometrierlichtquelle vorzunehmen, und zwar bei möglichst vollkommen diffusem Licht, wie dies auch beim MARTENS-Photometer der Fall ist (s. S. 153). Die folgenden Untersuchungen sind bei der Versuchsanordnung: Schicht vor dem Objektiv gemacht.

Die Abhängigkeit der Streuung von Schwärzung und Emulsionsart stellt Tabelle 63 und Abb. 57 dar.

Tabelle 63. Das optische Streuungsvermögen σ technischer Platten und Filme in Abhängigkeit von der entwickelten Dichte (D) (nach EGGERT u. ARCHENHOLD). (Vgl. Abb. 57.)

Emulsionsart	$D=0,5$	$D=1,0$	$D=1,5$	Korngröße der [illegible] Körner
Diapositiv	0,02	0,03	0,04	ca. 0,5 μ
Photomechan. Emulsion (Agfa-„Reproduktion")	0,02	$0,03_5$	0,05	
Kinepositiv (Film-Emulsion)	0,06	0,10	0,15	ca. 0,7 μ
Emulsion der Agfa-„Farbenplatte"	0,08	0,13	0,23	
Photomechanische Emulsion für den Tiefdruck	0,11	0,22	0,35	ca. 1,5 μ
Agfa-„Extra-Rapid"	0,12	0,25	0,39	
Agfa-„Ultra-Spezial"	0,14	0,26	0,41	
Kinenegativ Film-Emulsion	0,16	0,29	0,44	
Agfa-Spezial-Emulsion	0,17	0,31	0,46	

Die Abhängigkeit der Streuung von der Entwicklungsdauer ergibt sich aus zwei Daten für eine panchromatische (mittelempfindliche) Emulsion:

Tabelle 64.

Entwicklungsdauer Min.	Dichte	σ (Streuung)	
1,5	0,60	0,05	Korngröße $n_{1,5\ \text{Min.}}$ < Korngröße $n_{5\ \text{Min.}}$
5,0	0,66	0,15	

Aus den Tabellen ergeben sich für die optische Streuung entwickelter und unentwickelter Silberschichten (NB. Bei der hier von EGGERT und ARCHENHOLD angewandten Meßmethode bzw. Definition der Streuung; vgl. auch Tabelle 65) folgende Sätze:

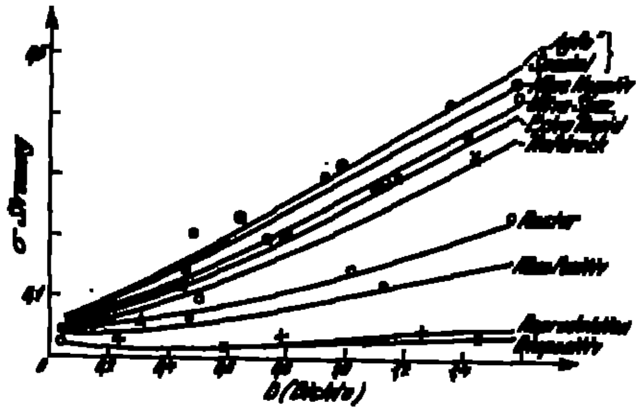


Abb. 57. Das optische Streuvermögen technischer Platten und Filme in Abhängigkeit von der Dichte. (Nach EGGERT u. ARCHENHOLD.)

1. Für eine bestimmte Emulsionsart nimmt das optische Streuvermögen annähernd proportional mit der Schwärzung der entwickelten Schicht zu (Tabelle 63, Abb. 57).

2. Für verschiedene Emulsionsarten nimmt die Streuung stark mit der Korngröße zu (Tabelle 63, Abb. 57). — Soweit Korngröße und Empfindlichkeit parallel laufen, ordnen sich also die Schichten bezüglich ihres Streuvermögens in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit an, wobei die empfindlichen Schichten das höhere Streuvermögen besitzen.

3. Bei gleichen Schwärzungen ist die Streuung einer kurz entwickelten Schicht kleiner als die einer länger entwickelten Schicht, entsprechend der Verschiedenheiten der Größe der entwickelten Körner (Tabelle 64).

Aus dem linearen Zusammenhang der Dichte mit dem Streuvermögen σ und der Tatsache, daß die Dichte eine additive Größe ist, folgt, daß in dem untersuchten Gebiet auch σ eine additive Größe ist. — Zwei hintereinandergestellte Schichten mit der gleichen Streuung σ zeigen also das Streuvermögen $2\,\sigma$.

Vergleicht man diese Sätze über die Streuung mit den Resultaten für die Abhängigkeit der Deckkraft von der Korngröße, so ersieht man, daß die eine Größe in reziproker Art wie die andere von der Korngröße abhängig ist:

Die Deckkraft nimmt ab und die Streuung wächst mit zunehmender Korngröße.

Für den Zusammenhang der Intensitäten einer Lichtquelle ohne streuende Schicht (J) und durch eine streuende Schicht (J_s) hindurch betrachtet und dem Streuvermögen σ der Schicht ergibt sich nach EGGERT (6) und ARCHENHOLD folgendes:

Aus Abb. 55 läßt sich ablesen:

$$\frac{\lg J - \lg s J_s}{\lg J} = \frac{AB}{AC} = \sigma .$$

Der Faktor a ist die Zahl, welche angibt, um wieviel mal länger die Aufnahme bei vorgeschalteter Schicht belichtet werden muß als diejenige ohne Schicht; a hängt also mit der Schwärzung der Schicht zusammen. Obiger Ausdruck läßt sich noch folgendermaßen umformen:

$$\lg a J_\sigma = \lg J - \sigma \lg J = (1 - \sigma) \lg J = \lg J^{(1-\sigma)}$$

$$J_\sigma = \frac{1}{a} J^{(1-\sigma)}.$$

Da J_σ für $J = 0$, wie auch die Messungen ergaben, nicht gegen 0 konvergiert, sondern vielmehr gegen einen endlichen Wert, so muß zu der rechten Seite der Formel noch eine additive Konstante hinzutreten:

$$J_\sigma = \frac{1}{a} J^{(1-\sigma)} + i.$$

Die Größe i gibt diejenige Intensität an, welche man an Stellen des Objekts beobachtet, die an sich dunkel sind ($J = 0$), die aber durch die streuende Schicht bis zu einem bestimmten Betrage ($J_\sigma = i$) aufgehellt werden.

Weitere Untersuchungen über das Streuvermögen entwickelter photographischer Schichten, die speziell zur Bestimmung absoluter Schwärzungen (s. Kapitel II, C, 49, S. 157) dienen sollen, liegen von JÜRGENS (1) vor. Dieser definierte die Streuung als Verhältnis von dem seitlich abgelenkten Licht (Streustrahlung) zu dem geradlinig durch die Schicht hindurchgehenden Licht (Zentralstrahlung):

$$\sigma = \frac{J_s}{J_z}.$$

Die Meßvorrichtung von JÜRGENS entsprach etwa einer DEBYE-SCHERRER-Kamera für optisches Licht. An Stelle des Kristallpulverstäbchens wird die zu untersuchende, streuende Schicht gesetzt. In Abb. 58 ist die Vorrichtung schematisch wiedergegeben.

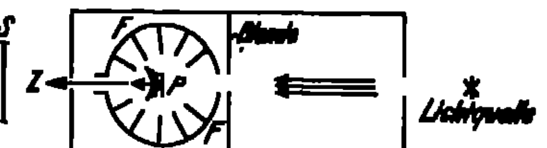


Abb. 58. Schema einer Meßvorrichtung zur Ermittelung der Zerstreuung des Lichtes in photographischen Negativen. (Nach JÜRGENS; Erklärung vgl. Text.)

Ein von L kommendes, ausgeblendetes paralleles Lichtbündel fällt durch die Glasseite hindurch auf die geschwärzte, auf ihr Streuvermögen zu untersuchende Schicht P. Das geradlinig hindurchgehende Licht, der Zentralstrahl (Z), wird auf die Schicht S photographiert; das seitlich abgebeugte Licht (es konnte bis zu Ablenkungswinkeln von 60° gemessen werden) trifft auf den kreisförmig, trommelartig um das Streupräparat angeordneten Film F. Die Lamellen l sollen verhüten, daß die Teile des Films F sich gegenseitig falsches Licht zustrahlen.

Die Umwertung der Schwärzungen des Zentralstrahles (auf S) bzw. der Streustrahlung (auf F) in relative Intensitäten und damit gleichzeitig die Ermittlung des Intensitätsabfalles der Strahlung in Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel geschah unter Benutzung des Registrierphotometers nach KOCH (1) und GOOS (1 und 2) und des Stufenverfahrens nach STARK (1).

Gemessen wurden verschieden geschwärzte Schichten von „Agfa"-Diapositiv-, -Extra-Rapid- und Röntgenplatten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 65 zusammengestellt.

Aus den Zahlen der Tabelle 65 geht deutlich hervor, daß die Kurven für die Abhängigkeit des Streuvermögens von der Schwärzung bei den verschiedenen Schichtarten Maxima aufweisen. Weiter ist zu erkennen, daß bei Dichtewerten zwischen 0 und ca. 1,3 die Diapositivschicht am stärksten und die Röntgenfilmschicht am schwächsten streut. (NB. Diese Ergebnisse sind verschieden von den Resultaten von EGGERT und ARCHENHOLD [vgl. Tabelle 63 und Abb. 57]. Die Befunde gelten also offenbar speziell für die von den jeweiligen Autoren gegebenen Definitionen bzw. angewandten Maßmethoden der Streuung.) — Über Zusammenhänge zwischen Streuung und Dichte vgl. Nr. 49, S. 153 ff.

Tabelle 65. Streuvermögen verschieden geschwärzter Schichten (nach JÜNGERS).

[illegible]	Dichte gemessen mit dem Martens-Pol.-Photometer in parallelem weißen Licht	Streuvermögen: Streustrahlung in % der Zentralstrahlung
Agfa-Diapositiv	0,399	1,27
	1,032	3,04
	1,360	26,09
	1,641	7,84
Agfa-Extra-Rapid	0,501	0,72
	0,981	2,89
	1,450	19,50
	1,773	8,16
Agfa-Röntgen	0,609	0,45
	1,084	2,14
	1,415	36,20

B. Die Photolyse des Bromsilbers. (Das latente Bild.)

a) Die Absorption der Strahlung.

Wird eine Halogensilberschicht belichtet, so spielen sich nacheinander zwei miteinander kausal verknüpfte Vorgänge ab: Erstens der physikalische Vorgang der Lichtabsorption, zweitens ein chemischer Vorgang, der in der Veränderung des Halogensilbers besteht.

Es werde zunächst die Absorption betrachtet:

Die Erkenntnis, daß Absorption und chemische Aufspaltung miteinander verknüpft ist, sprach zuerst GROTTHUS 1817 in dem nach ihm benannten Grundgesetz der Photochemie aus:

Eine chemische Veränderung kann nur durch solche Strahlungsenergie herbeigeführt werden, welche vom System absorbiert wird.

81. Anwendung der Quantentheorie. Für die nähere Vorstellung des Absorptionsvorganges hat in neuester Zeit die Anwendung der Quantentheorie auf photochemische Prozesse, im besonderen auch für den vorliegenden Fall der Photolyse des Bromsilbers, die ersten Grundlagen geschaffen. Es ergab sich die Vorstellung, daß das Licht quantenhaft absorbiert wird, d. h. daß die Lichtenergie im vorliegenden Fall vom Halogensilber, nicht in einem kontinuierlichen Energiestrom, sondern ruckweise in einzelnen diskreten „Energiequanten" aufgenommen wird.

Aus der Quantentheorie ergibt sich für das Energiequant ε die Beziehung

$$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

worin h eine universelle Konstante, die PLANCKsche Wirkungskonstante mit dem Wert

$$h = 1{,}56 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{sec} = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sek.},$$

ist und ν die Schwingungszahl des absorbierten Lichtes bedeutet. (c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge des absorbierten Lichtes.)

Wie zuerst von A. EINSTEIN (*1*) erwähnt wurde, liegt es nahe, im Sinne der Quantentheorie zu vermuten, daß ein absorbiertes Quant $h\nu$, ein Molekül z. B. AgBr aufspaltet. Durch diese Gedankenverbindungen ist zum erstenmal absorbierte Energie und photochemischer Umsatz auf theoretischer Grundlage in Beziehung gesetzt worden. Da Lichtenergie leicht im absoluten Maß, d. h. in Quanten $h\nu$ gemessen werden kann (s. S. 163), ist die Ermittlung des Verhältnisses

$$\varphi = \frac{\text{Photochemischer Umsatz}}{\text{Anzahl absorbierter Quanten } (h\nu)},$$

der sog. Quantenausbeute, nur eine Frage der Messung der Absorption und des Umsatzes. Auf die Photographie übertragen heißt das, es ist die Masse des latenten Bildes je absorbiertes Quant $h\nu$ zu ermitteln.

39. Die spektrale Absorption des bindemittelfreien Bromsilbers. Zunächst ist zur Erreichung dieses Zieles die Absorption des Lichtes vom Bromsilber zu untersuchen. Es sollen zunächst die Resultate über die Absorption des bindemittelfreien Bromsilbers dargestellt werden.

Bindemittelfreies Bromsilber ist von EGGERT (*11*) und NODDACK [s. auch SLADE (*8*) und TOY] in durchsichtiger und in disperser Form auf seine spektrale Absorption untersucht worden. Bromsilber wurde geschmolzen und zwischen zwei Quarzplatten erstarren gelassen. Von den Quarzplatten ließen sich 0,5 mm dicke, durchsichtige Bromsilberplättchen ablösen. In der Tabelle 66 sind die Absorptionsmessungen unter Abzug der Reflexion, die nach der Formel von HUYGHENS 29% beträgt (Brechungsquotient des AgBr 2,3), wiedergegeben.

Tabelle 66. Absorption von durchsichtigem, geschmolzenem AgBr.

λ μμ	Absorption %	λ μμ	Absorption %
615	0	465	15
546	0	460	60
490	0	450	90
470	0	436	100

Das reine Bromsilber besitzt also zwischen 615 und 460 $\mu\mu$ keine nennenswerte Absorption. Diese setzt sehr steil erst bei 465 $\mu\mu$ ein. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen FESEFELDT (*1*) und GYULAI, welche die Lichtabsorption von Silberhalogenidkristallen (AgCl, AgBr und AgJ) mit Hilfe lichtelektrischer Photometrie zwischen 186 $\mu\mu$ bis 600 $\mu\mu$ maßen (s. auch Abb. 67, S. 130).

Schichten von dispersem Bromsilber wurden von EGGERT (*11*) und NODDACK hergestellt, indem frisch gefälltes Bromsilber mit einer geringen Menge Gelatine angerührt und der so entstandene Brei auf Glasplatten ausgebreitet und getrocknet wurde. Diese Schichten waren für Licht undurchlässig. Sie enthielten nur 2% Bindemittel. An den Präparaten wurde im Kugelphotometer nach ULBRICHT die Reflexion gemessen. Die Absorption ergibt sich dann als Differenz zwischen auffallender und reflektierter Strahlung. Die so gefundenen spektralen Absorptionen enthält Tabelle 67:

Tabelle 67. Absorption von dispersen, undurchsichtigen, nur 2% Bindemittel (Gelatine) enthaltenden AgBr-Schichten.

λ μμ	Reflexion %	Absorption %	λ μμ	Reflexion %	Absorption %
615	92	8	436	44	56
546	92	8	405	32	68
490	88	12	365	26	74

Die Meßmethode mit dem Kugelphotometer nach ULBRICHT hat den Vorzug, daß man einen vergleichbaren Integralwert der nach allen Seiten

ausgestrahlten Energie bestimmt. Demgegenüber tritt der Nachteil, daß bei starker blauer Belichtung die zu messenden AgBr-Schichten schnell anlaufen und daher oft ausgewechselt werden müssen, zurück.

Abb. 59 zeigt ein Kugelphotometer. Die Kugel wird für die vorliegenden Zwecke vorteilhaft mit einem Durchmesser von etwa 40 cm verwendet. Im Innern ist sie mit Magnesiumoxyd überzogen. Sie ist durch Lösen einiger Schrauben leicht auseinanderzunehmen. Durch den Ansatz *B* fällt paralleles Licht in das Innere. An *C* wird bei *P* das Photometer (LUMMER-BRODHUNscher Würfel) angesetzt, mit dem man die Flächenhelligkeit der inneren Kugeloberfläche durch Vergleich mit einer konstanten Lichtquelle mißt.

Bei der Ausführung der Messungen wird zunächst bei *D* oder *E* ein Magnesiumoxydschirm angebracht und die Wandhelligkeit in der Kugel ermittelt. Dann wird der MgO-Schirm durch das zu untersuchende Plattenstück (mit schwarzem Samt hinterlegt) ersetzt: Diese Messung ergibt die reflektierte Energie (Differenz mit MgO-Schirm und Plattenstück). Die Messung bei Stellung des Plattenstücks bei *D* oder *E* ergaben praktisch die gleichen Werte.

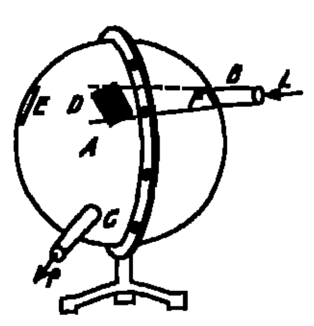


Abb. 59. Photometerkugel nach ULBRICHT.

Schließlich wird bei *F* ein rundes Plattenstück eingesetzt, so daß die Kugel im Innern durch das von der Schicht durchgelassene Licht erleuchtet wird: Diese Messung ergibt die Absorption der Schicht (Differenz mit Plattenstück bei *F* und ohne Plattenstück).

Weitere Absorptionsmessungen an dispersem Bromsilber sind später von MUTTER (*1*) und KIEBER (*1*) gemacht worden. In beiden Fällen waren die Schichten, an denen die Messungen vorgenommen wurden, für Licht undurchlässig. Zur Bestimmung der Absorption war also nur die Ermittelung der Reflexion notwendig. Dies geschah in beiden Fällen mit dem LUMMER-BRODHUNschen Photometerwürfel (s. KIEBER [*1*, 34]).

Die Ergebnisse von MUTTER sind außerdem zum Teil mit dem Kugelphotometer kontrolliert. Tabelle 68 enthält die gefundenen Werte:

Tabelle 68. Spektrale Absorption von gefälltem Bromsilber. — Verschiedene Fällungsarten (vgl. Text).

Art der AgBr-Schichten	Absorption in %			Meßmethode
	[illegible] μμ	[illegible] μμ (Schwerpunkt)	[illegible] μμ (Schwerpunkt)	
Äquivalentkörper ohne NO_3' .	50,8	—	—	Photometerwürfel
	50,5	—	—	Kugelphotometer
Äquivalentkörper mit NO_3' . .	50,3	—	—	Photometerwürfel
	50,5	—	—	Kugelphotometer
Silberkörper	40,5	—	—	Photometerwürfel
	36,0	—	—	Kugelphotometer
Bromkörper in H_2O	56,0	2,7	2,5	Photometerwürfel
Bromkörper mit NO_3'	56,6	3,0	1,3	Photometerwürfel

(Über die Veränderung der Absorption durch die Silberausscheidung bei Belichtung s. Nr. 42, S. 122, Tabelle 79.)

Die Bezeichnungen Äquivalent-, Brom- oder Silberkörper sollen auf die Entstehung des Bromsilbers hindeuten. Entsprechend ist der Äquivalentkörper ohne Überschuß von Br' oder Ag' gefälltes AgBr, der Silberkörper ein mit Ag'-Überschuß und der Bromkörper ein mit Br'-Überschuß gefälltes AgBr. Der

Nitritzusatz ist, wie in Nr. 42, S. 127 gezeigt werden wird, für die Untersuchung der Photolyse von Wichtigkeit. Daher ist es hier von Interesse, seinen Einfluß auf die Absorption zu erfahren. Er ist jedoch, wie die Tabelle 68 zeigt, zu vernachlässigen. Im übrigen verhalten sich Äquivalentkörper und Nitritkörper wenig verschieden. Dagegen unterscheidet sich von ihnen in der Absorption deutlich der Silberkörper.

Die Absorptionsgrenze des Silberbromids ist von J. Eggert (24) und R. Schmidt auch für bindemittelfreies AgBr in mikrokristallinischer Form bestimmt worden. In guter Übereinstimmung mit den Messungen an durchsichtigen Plättchen von geschmolzenem AgBr (vgl. Tabelle 66) ergibt sich, wie aus Abb. 60 zu ersehen ist, die Absorptionsgrenze des AgBr zu $\lambda = 480\ \mu\mu$. Das AgBr wurde durch Fällung einer 0,05 n $AgNO_3$-Lösung mit der äquivalenten Menge einer 0,05 n KBr-Lösung erhalten. Die Fällung wurde im Dunkeln vorgenommen. Das Präparat erhielt nur die bei der Absorptionsbestimmung äußerst geringe Belichtung.

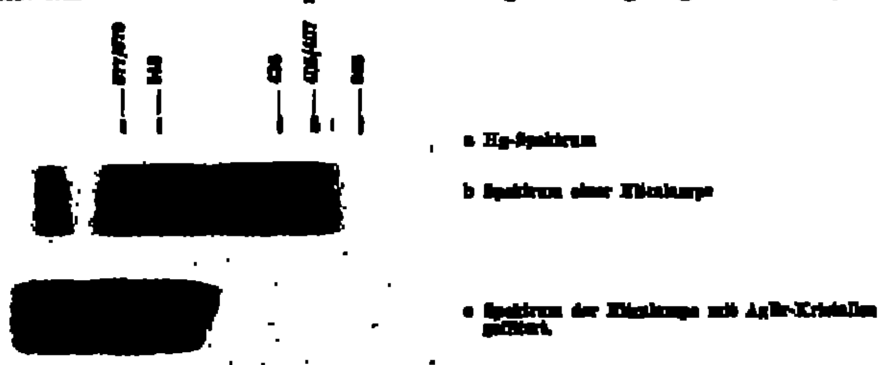


Abb. 60. Absorption von kristallinischem, bindemittelfreiem AgBr.

33. Die Absorption des bindemittelfreien AgBr in Abhängigkeit von adsorbierten Ionen. Weitere umfangreiche Untersuchungen über die Abhängigkeit der spektralen Absorption des Bromsilbers von den Fällungsbedingungen, d. h. — wie aus II, A, 12, S. 42 zu ersehen ist — von adsorbierten Ionen, sind von Fajans und seiner Schule ausgeführt worden. Schon in der älteren Literatur (s. u. a. Vogel [1]) ist mehrfach erwähnt, daß sich die im Überschuß des Silbersalzes gefällten Niederschläge (Silberkörper) im Licht bedeutend rascher als die im Überschuß des Halogens gefällten (Bromkörper) schwärzen. Dabei zeigen Silber- und Bromkörper Unterschiede in der Färbung: Der Silberkörper ist mehr weißlich und der Bromkörper mehr gelblich gefärbt. Der Bromkörper erleidet selbst nach mehrstündigem Stehen im zerstreuten Tageslicht nur eine schwache Farbveränderung (Anlauffarbe), während der Silberkörper sich im gleichen Licht schon nach wenigen Minuten von Weiß über Grau nach Schwarz verfärbt.

Diese Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit der Bromsilberformen wurde früher als eine reine Akzeptorwirkung des adsorbierten Silbernitrats erklärt, indem das Silbernitrat das bei der Belichtung des Bromsilbers frei werdende Brom binden und so eine Rückvereinigung des Broms mit dem ebenfalls durch die Belichtung entstandenen Silber verhindern sollte:

$$AgNO_3 + H_2O + Br_2 = AgBr + HNO_3 + HBrO\,.$$

Die Schwärzung muß in diesem Fall also schneller fortschreiten als beim Bromkörper, wo dem frei werdenden Brom nicht die Möglichkeit genommen wird,

die Lichtwirkung rückgängig zu machen. Solche Sekundärreaktionen spielen zweifellos für den Fortgang, also für den quantitativen Verlauf der Bromsilberzersetzung im Licht eine wichtige Rolle (s. II, B, b, β). Sie können jedoch nicht Unterschiede in den Eintritt der Lichtwirkung auf das Halogensilber in Abhängigkeit von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes, wie sie zuerst von K. Fajans vermutet wurde, erklären.

Von Fajans (*1*) und K. v. Beckerath (*1*) wurde die Ansicht entwickelt, daß zwischen der Ionenadsorption und der Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit (Lichtempfindlichkeit heißt hier also: der *qualitative Eintritt*, nicht der quantitative Verlauf der Lichtwirkung) von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes ein Zusammenhang besteht: Bei der photochemischen Zersetzung des aus Silber- und Bromionen aufgebauten Kristallgitters entstehen primär Silber- und Bromatome. Es müssen daher einzelne Bromionen ihre Valenzelektronen an Silberionen des Raumgitters abgeben. Dieser Vorgang wird „innerer lichtelektrischer Effekt" genannt. Die Arbeit, welche zum Übertragen des Elektrons vom Bromion auf das Silberion notwendig ist, kann als Maß für die von der Strahlung zu leistende Arbeit gelten. Diese Arbeit ist aber, wie eine einfache theoretische Betrachtung (Herzfeld [*1*]) ergibt, abhängig von der Adsorption von Ionen an der Oberfläche des Kristalls.

Abb. 61a—c sollen die Gitteroberflächen des Äquivalentkörpers, des Silberkörpers und des Bromkörpers darstellen (vgl. S. 89 unten).

```
                              +  +  +  +          -  -  -  -  -
                                 ↑                      ↓
+-+-+-+-+                  +-+-+-+-+             +-+-+-+-+
-+-+-+-+-                  -+-+-+-+-             -+-+-+-+-
+-+-+-+-+                  +-+-+-+-+             +-+-+-+-+
    a                          b                     c
```

Abb. 61a—c. (Vgl. Text.)

Es sollen die durch die Pfeile angedeuteten Übergänge der Elektronen auf der Oberfläche eines Bromsilberkristalls verglichen werden. Beim Äquivalentkörper (a) ist jedes Silberion an der Oberfläche von 5 Bromionen (räumlich!) umgeben, beim Silberkörper (b) ist ein adsorbiertes Silberion jedoch nur *einem* Bromion benachbart. Beim Äquivalentkörper werden nun die vier Bromionen dem Übergang des Elektrons auf das Silberion entgegenarbeiten. Es ist infolgedessen von dem absorbierten Licht eine dementsprechende Arbeit zu leisten. Beim Silberkörper jedoch fällt die Wirkung dieser 4 Bromionen fort, die Arbeit, die das absorbierte Licht bzw. das absorbierte Lichtquant (vgl. oben) zu leisten hat, muß also geringer sein. Das gleiche müßte auch beim Bromkörper der Fall sein. Hier ist das von dem adsorbierten Bromion auf das Silberion übergehende Elektron offenbar ebenfalls in seiner Anfangslage weniger fest gebunden als ein Elektron, welches einem in die Kristalloberfläche eingebauten Bromion angehört. Die verschiedene Arbeit, die das absorbierte Lichtquant $h\nu$ bei der Zersetzung eines Bromsilbermoleküls zu leisten hat, könnte sich nun darin äußern, daß einmal im Falle des Silberkörpers ein absorbiertes Lichtquant geringeren Energieinhaltes, also mit kleinerem ν bzw. größerer Wellenlänge, bereits die Zersetzung herbeiführen kann, während im anderen Fall das gleiche $h\nu$ beim Äquivalentkörper nicht mehr wirksam ist.

Für den Eintritt dieses Effektes sind allerdings zwei Voraussetzungen notwendig, die bisher noch nicht erwähnt wurden:

1. Die Photolyse muß an der Oberfläche des Kristalls eintreten, und diese Oberflächenphotolyse muß allein bestimmend für die Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers sein.

2. Die Möglichkeit der Wirksamkeit des absorbierten $h\nu$ muß mit der Möglichkeit seiner Absorption verknüpft sein. Mit anderen Worten heißt das: Die Absorption des Bromsilbers muß von den Adsorptionserscheinungen abhängig sein, und zwar müßte sich die Absorption vom Äquivalentkörper über den Bromkörper zum Silberkörper nach dem langwelligen Rot hin ausdehnen. — Die Forderung, daß die Möglichkeit der Wirksamkeit eines Quants mit seiner Absorption in Zusammenhang steht, ist übrigens nichts anderes als z. B. die Forderung der Bohrschen Theorie, daß bei Absorption einer Spektrallinie durch ein Atom immer nur der Energiebetrag ($h\nu$) von dem Atom absorbiert wird, der eins seiner Valenzelektronen auf eine höherquantige Bahn befördert.

Die Prüfung dieser theoretischen Voraussagen wird also in der Bestimmung der (längsten) Lichtwellenlänge liegen, die gerade noch imstande ist, die Zersetzung des Bromsilbers herbeizuführen; oder anders ausgedrückt: Es wäre zu untersuchen, wie weit die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers bei den verschiedenen Adsorptionsmodifikationen in den langwelligen (roten) Teil des Spektrums hineinragt. Als Kriterium für die Lichtempfindlichkeit wird im allgemeinen die Verfärbung, das „Anlaufen" des Bromsilbers, benutzt. Zur Vermeidung von Sekundärreaktionen, wie z. B. der Wiedervereinigung der Spaltprodukte des Bromsilbers, wurden den Präparaten „Akzeptoren" zugesetzt, die das frei gewordene Brom binden. Als solche Akzeptoren haben sich u. a. bewährt: $NaNO_2$, H_2SO_3, Phenylpropiolsäure, H_2O, Quecksilberdampf.

Für die einzelnen Bromsilbermodifikationen ergaben sich zusammengefaßt folgende Befunde (vgl. W. Frankenburger [1], K. Fajans [2], W. Steiner [1], sowie K. Fajans [5] u. W. Steiner):

1. Äquivalent-AgBr-Körper.

Reines, von Adsorbaten und Feuchtigkeit freies AgBr, gewonnen durch Trocknen bei höherer Temperatur und im Hochvakuum einerseits von AgBr-Kristallen, andererseits von bromiertem Silberblech. Als Bromakzeptor diente Quecksilberdampf. Die spektrale Empfindlichkeitsschwelle ergab sich zwischen 435—410 $\mu\mu$ liegend. (Nach Tabelle 66 470—455 $\mu\mu$.)

2. Silberkörper.

Bei Bromsilber unter $AgNO_3$-Lösung, das als mit Silberionen bedecktes Bromsilber anzusprechen ist, liegt die Empfindlichkeitsschwelle bei Verwendung von $AgNO_3$ als Bromakzeptor noch unterhalb von 620 $\mu\mu$, also vermutlich im Infrarot. Daß bei diesem Präparat bereits im roten Licht eine Zersetzung des AgBr stattfindet, konnte außer durch seine Verfärbung auch durch direkten Nachweis der Brombildung bewiesen werden, und zwar folgendermaßen: Bei der Abspaltung des Broms entsteht unter Mitwirkung von $AgNO_3$ als Akzeptor:

$$Br_2 + AgNO_3 + H_2O = AgBr + HNO_3 + HBrO\,.$$

Die unterbromige Säure läßt sich mittels Durchleiten eines indifferenten Gasstromes durch das Reaktionsgemisch und Einleiten in ein Absorptionsgefäß mit Lauge bestimmen. Hier reagiert sie unter Bildung von Br':

$$3HBrO + 3NaOH = NaBrO_3 + 2NaBr + H_2O\,.$$

Das Br' wird nephelometrisch mit $AgNO_3$ nachgewiesen.

Die gleiche spektrale Empfindlichkeitsschwelle wie bei obiger Anordnung ($AgBr$ in neutraler $AgNO_3$-Lösung) wurde auch in saurer Lösung bei einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 10^{-4} Mol je Liter erhalten. Dadurch ist der mögliche Einwand, daß es sich im ersten Fall (neutrale Lösung) um eine Sensibilisierung durch OH-Ionen (vgl. unten) und nicht durch Ag-Ionen handeln könnte, beseitigt.

3. Brom-AgBr-Körper.

Es wurde Bromsilber unter saurer Lösung von KBr verwandt. Das Bromsilber hat also Bromionen adsorbiert. Die spektrale Empfindlichkeitsschwelle ergab sich zwischen 435 und 410 $\mu\mu$ liegend, ebenso wie die des reinen AgBr (des Äquivalentkörpers, vgl. 1). Bromakzeptoren waren schweflige Säure und Phenylpropiolsäure.

In neutraler und saurer Lösung mit Äthylen als Bromakzeptor wurde die spektrale Empfindlichkeitsschwelle bei 492 $\mu\mu$ gefunden. Hier war der Effekt noch sehr schwach, er verstärkte sich mit abnehmender Wellenlänge langsam und war bei 436 $\mu\mu$ kräftig. Der Unterschied zwischen dem ersten Resultat von 435—410 und 492 $\mu\mu$ wird auf die Verwendung ungeeigneter Filter im ersten Fall zurückgeführt. Der Wert von 492 $\mu\mu$ wird als der richtige betrachtet.

4. Außer den in 2 und 3 untersuchten $Ag^{\cdot}$- und Br'-Ionen sind auch noch andere Ionen auf eine sensibilisierende Wirkung hin untersucht worden. Es sind dies die

Anionen: OH', SO_3'', Phenylpropiolsäure-Anion,
Kationen: $Tl^{\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$.

Für Bromsilber unter alkalischen Lösungen wurde die spektrale Empfindlichkeitsschwelle bei $\lambda > 620\ \mu\mu$, vermutlich im Infrarot, gefunden. Als Bromakzeptor wirkt hier die alkalische Lösung selbst. Da keine Bromabspaltung wie in 2 nachzuweisen war, wird die Annahme gemacht, daß nicht eigentlich das AgBr, sondern auf der Oberfläche des Bromsilbers gebildetes AgOH bzw. Ag_2O durch das Licht gespalten wird.

Mit Hilfe dieser Vorstellung ist auch die sensibilisierende Wirkung der beiden Anionen SO_3'' und Phenylpropiolsäureanion zu erklären. Als spektrale Empfindlichkeitsschwelle ergab sich hier $\lambda = 508 - 540\ \mu\mu$ bzw. $\lambda > 615\ \mu\mu$. Da die beiden Silbersalze Ag_2SO_3 und phenylpropiolsaures Silber — beides schwerlösliche Salze — die gleiche Empfindlichkeitsschwelle zeigen, so ist anzunehmen, daß sich bei der Photolyse eine auf der AgBr-Oberfläche befindliche Schicht von Ag_2SO_3 bzw. phenylpropiolsaurem Silber zersetzte.

In Gegenwart von $Tl^{\cdot}$-Ionen ist das Bromsilber (ausgewaschener Bromkörper) noch unter einem Rotfilter $\lambda > 615\ \mu\mu$ empfindlich. Das frei werdende Brom oxydiert bei der Photolyse in sekundärer Reaktion das $Tl^{\cdot}$-Ion zum $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion. Die Anlauffarbe des AgBr unter $Tl^{\cdot}$-Lösung ist daher infolge von $Tl(OH)_3$-Bildung auf der Oberfläche des AgBr eine andere als z. B. unter Äthylenlösung.

In neuester Zeit sind die vorstehend verzeichneten Resultate durch Absorptionsmessungen an den einzelnen Schichten bzw. AgBr-Modifikationen ergänzt worden (s. H. Frommes [1], sowie H. Frommes [2] und G. Karagunis). Die Messungen wurden an Bromsilbersolen und Bromsilbergelschichten vorgenommen.

Die Wahl des kolloiden Bromsilbers als Untersuchungsobjekt war naheliegend, weil so das AgBr eine sehr große Oberfläche besitzt, und daher die Beeinflussung der Absorption durch adsorbierte Ionen möglichst groß wird. Die Lichtabsorption solcher Sole ist natürlich nur vergleichbar, wenn sie annähernd gleiche Teilchengröße aufweisen. Es gelang zwar, die Teilchengröße weitgehend gleichmäßig herzustellen und auch die Koagulation der Teilchen während der Beobachtungszeit sehr einzuschränken, doch wurden zur Sicherheit diese Messungen an Solen durch Messungen an AgBr-haltigen Gelatineschichten kontrolliert.

Zur Herstellung von AgBr-Solen gleichen Koagulationsgrades wurde die Kurve in Abb. 62 ermittelt. Sie zeigt die Abhängigkeit der Dispersität des AgBr-Sols von dem Überschuß an KBr bzw. $AgNO_3$. Als Maß des Trübungs-

grades bzw. Dispersitätsgrades wurde die Schwächung benutzt, die grünblaues Licht ($CuSO_4$-Lösung als Filter) durch die rotgelben Sole erfuhr. Zur Messung diente ein Kolorimeter. Bezüglich der Koagulationsgeschwindigkeit wurde gefunden, daß diese nach etwa 12 Stunden einen Grenzwert erreicht. Nach dieser Zeit verändert sich der Koagulationsgrad innerhalb von 2 Stunden nur noch um ca. 1—2%. Messungen an den Solen wurden daher erst nach 12 Stunden nach Herstellung der Sole vorgenommen. Die Konzentration an AgBr betrug ca. 1 Millimol je Liter. Der Trübungsgrad eines Sols mit 100% Überschuß an $AgNO_3$ wird 1 gesetzt.

Aus der Abb. 62 ist ersichtlich, daß der Koagulationsgrad sowohl mit steigendem Ag'- als auch mit steigendem Br'-Ionenüberschuß zunimmt und (vgl. auch Abb. 6, S. 18) daß die Bromionen stärker von AgBr-Teilchen adsorbiert werden als die Silberionen. Die Dispersität ist bei gleichen Überschüssen an Br' und Ag' beim Silberkörper größer als beim Bromkörper, was eine größere Stabilität der Silbersole bedeutet (vgl. A. LOTTERMOSER (2), W. STEINER und W. FORSTMANN).

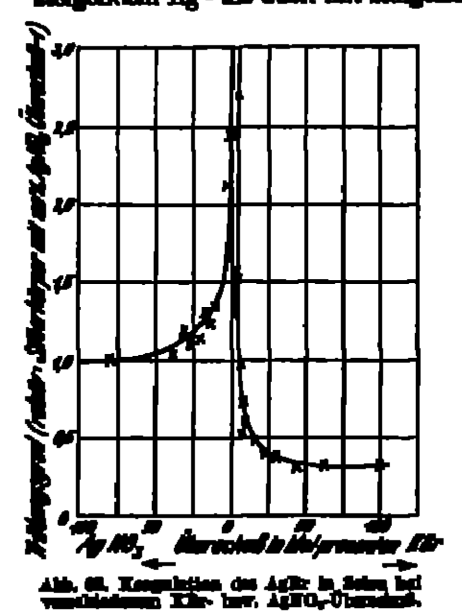


Abb. 62. Koagulation des AgBr in Solen bei verschiedenem KBr- bzw. $AgNO_3$-Überschuß.

Die Absorption wurde auf photographisch-photometrischem Wege gemessen. Als Lichtquelle diente ein Eisenlichtbogen. Ein Teil des Lichtes passierte eine Küvette mit dem zu untersuchenden Sol bzw. die Emulsion auf der Platte, ein anderer Teil einen rotierenden Sektor. Die Lichtbündel entwarfen in einem Quarzspektrographen zwei dicht aneinander liegende Spektren, auf deren Abbildung auf einer photographischen Platte bei Variation der Sektoröffnung Linien gleicher Schwärzung aufgesucht wurden.

Abb. 63 zeigt die spektrale Absorption von Solen des Silber- und Bromkörpers, und zwar ist als Ordinate der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten K:

$$K = \frac{1}{c\,d} \cdot \lg \frac{J_0}{J}$$

aufgetragen. Die Schichtdicke d ist in Zentimetern gemessen, c = Konzentration des Silbersoles in Mol je Liter.

Die Kurven zeigen, daß im Ultraviolett und Violett (3800—4470 ÅE.) die Absorption beider Sole nahezu gleich ist. Der Anstieg ist nahezu linear. Die Extinktion wird offenbar überwiegend durch die Streuung des Lichtes an den Kolloidteilchen bestimmt. Nach der RAYLEIGHschen Theorie (vgl. z. B. FREUNDLICH [1, 531]), ist der durch Streuung an weißen Teilchen hervorgerufene Extinktionskoeffizient:

$$K = \frac{a}{\lambda^4}$$

oder

$$\lg K = \text{konst} - 4 \lg \lambda .$$

Für $\lg K$ muß also tatsächlich, soweit es sich nur um Streuung handelt, eine Gerade resultieren, wie Abb. 63 zeigt.

Im sichtbaren Gebiet ergibt sich zwischen Silberkörper und Bromkörper bezüglich der Extinktion ein deutlicher Unterschied. Wie aus der langwelligeren spektralen Empfindlichkeitsschwelle des Silberkörpers erwartet wurde, ist tatsächlich die Extinktion des Silberkörpers im langwelligen Gebiet wesentlich größer als die des Bromkörpers. Auch reicht sie weiter in das Rot hinein.

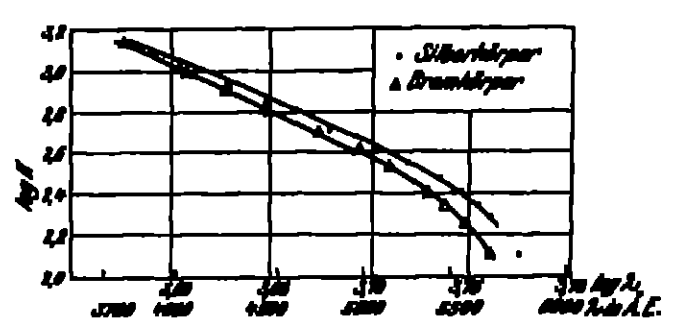


Abb. 63. Extinktion von AgBr-Solen.

Silberkörper: 250 ccm H_2O + 10 ccm m/20 $AgNO_3$ + 5 ccm m/20 KBr.

Bromkörper: 250 ccm H_2O + 5,25 ccm m/20 KBr + 5,0 ccm m/20 $AgNO_3$.

$c_{\text{Bromkörper}} = \frac{1}{1050}$ Mol/l; $c_{\text{Silberkörper}} = \frac{1}{1050}$ Mol/l

Für die Absorptionsmessungen an Bromsilbergelschichten gelten die Abb. 64 und 65. Hier ist als Ordinate der Logarithmus von ε

$$\varepsilon = K \cdot c \cdot d = \lg \frac{J_0}{J}$$

aufgetragen. Die Gele wurden folgendermaßen hergestellt: 30,00 ccm m/20 $AgNO_3$ werden tropfenweise in 30,00 ccm m/20 KBr-Lösung von 40° C und 2,25 Gelatine eingetropft. Nach dem Erstarren wird sorgfältig gewaschen. Das gebildete Bromsilbergel kann als Äquivalentkörper angesehen werden.

Um Adsorptionsschichten von Silber- und Thalloionen herzustellen, wurden die AgBr-Gelschichten in Lösungen von $AgClO_4$ und $TlClO_4$ gebadet. Die Perchlorate wurden verwendet, weil das ClO_4-Ion weder im sichtbaren noch

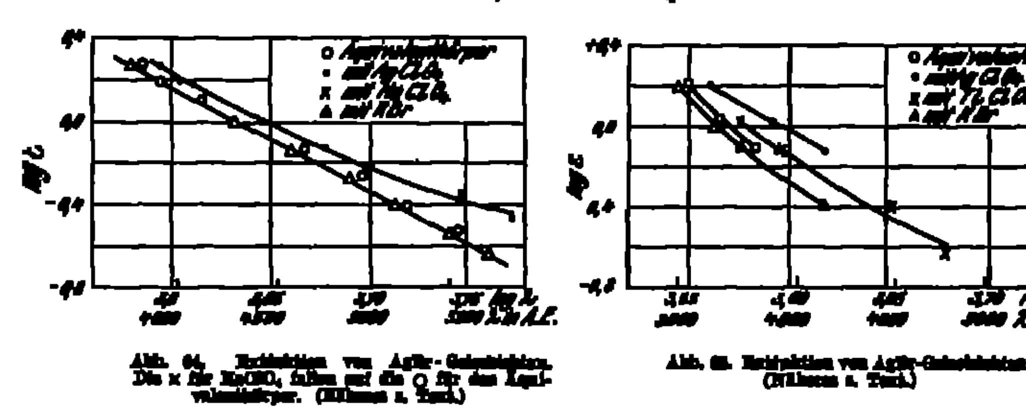


Abb. 64. Extinktion von AgBr-Gelschichten. Die x für $TlClO_4$ fallen auf die O für den Äquivalentkörper. (Hilsch u. Pohl.)

Abb. 65. Extinktion von AgBr-Gelschichten. (Hilsch u. Pohl.)

im langwelligen ultravioletten Gebiet Absorption zeigt. Sie verändern daher die Absorption auch in keiner Weise (vgl. Abb. 64).

Die beiden Abbildungen lassen ersehen, daß in Übereinstimmung mit den Messungen an den Solen und mit den Messungen der spektralen Schwellenempfindlichkeit die Extinktion des Silberkörpers weiter in das langwellige Gebiet des Spektrums hineinragt, daß der Unterschied zwischen Brom- und

Äquivalentkörper auch bezüglich der spektralen Extinktion nicht sehr groß ist, und daß adsorbierte Thalloionen die Extinktion dem Äquivalentkörper gegenüber erheblich in das langwellige Gebiet hinein verschieben. Bei $\lambda = 4000$ ÅE ist nach Abb. 65 die Extinktion des Silberkörpers um etwa 70%, die des Thallokörpers um etwa 40% höher als die des Bromkörpers. Aus Abb. 64 ergibt sich als größte spektrale Absorptionsverschiebung (die Wellenlängendifferenz bei gleichen Extinktionen) zwischen Bromkörper und Silberkörper etwa 500 ÅE, und aus Abb. 65 zwischen Bromkörper und Thallokörper ca. 250 ÅE.

Aus diesen Versuchsresultaten ist ersichtlich, daß die anfänglich theoretisch erhaltenen und erwarteten Effekte nur zum Teil tatsächlich gefunden wurden. Entsprechend den Erwartungen ist für den Silberkörper im Vergleich zum Äquivalentkörper eine langwelligere spektrale Empfindlichkeitsgrenze und auch Absorptionsgrenze gefunden worden. Dagegen zeigte sich zwischen Äquivalentkörper und Bromkörper nicht der erwartete Unterschied. Die oben dargestellten theoretischen Anschauungen enthalten daher sicher einen richtigen Kern, müssen aber im einzelnen korrigiert werden.

Eine Möglichkeit, die experimentellen Ergebnisse von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären, liegt in der Annahme, daß bei dem Übergang des Elektrons vom Bromion auf das Silberion lediglich der Zustand bzw. die Abtrennungsarbeit des Elektrons vom Bromion für den Eintritt der Absorption eines $h\nu$ bzw. für den Eintritt der Photolyse maßgebend ist, und daß die äußere Elektronenschale des Bromions durch benachbarte Silberionen (oder auch Thalloionen) „deformiert" wird. Durch diese Deformationen wird die Abtrennungsarbeit des Elektrons verändert, so daß verschiedene $h\nu$-Grenzen resultieren. Von untergeordneter Bedeutung ist dagegen die Übertragung des losgelösten Elektrons auf ein mehr oder weniger entferntes Ag-Ion.

Auf jeden Fall aber dürfte durch die geschilderten Versuche sichergestellt sein, daß durch adsorbierte, farblose Ionen das Bromsilber zur Erweiterung seiner Absorption im sichtbaren Gebiet angeregt werden kann. (Vgl. auch Eder [4, 1129].)

Die Betrachtungen und Experimentalergebnisse gelten im allgemeinen bisher nur für bindemittelfreies Bromsilber, doch ist anzunehmen, daß die gefundenen Effekte mehr oder weniger auch beim emulsionierten Bromsilber, also in der Bromsilbergelatineschicht eine Rolle spielen (vgl. auch II, A, c, Nr. 5, S. 17).

24. Die Absorption von Bromsilbergelatineschichten. Die Ermittelung der Absorption des Bromsilbers in Gelatineschichten gestaltet sich infolge der Inhomogenität des Systems recht schwierig. Da die Schicht ein diffuses Medium darstellt, kann das Lambertsche Gesetz keine Anwendung finden und zur Ausführung irgendwelcher Rechnungen zwecks Bestimmung der Absorption nach der Wellentheorie mit Hilfe der Brechungs- und Absorptionskoeffizienten der Komponenten, etwa wie bei kolloiden Lösungen, ist das System nicht definiert genug. Auch ist zu berücksichtigen, daß sowohl die Gelatine als auch das Bromsilber für sich ganz verschiedene Absorptionseigenschaften haben können, so daß nicht nur die optischen Eigenschaften des Gemisches beider Körper, sondern auch die jedes einzelnen untersucht werden müssen. Das System verlangt also in jeder Hinsicht eine vollkommen individuelle Behandlung.

Mit dem Problem haben sich in neuerer Zeit Eggert (*10* und *11*) und Noddack in eingehender und umfassender Weise befaßt.

Entsprechend den optischen Eigenschaften des Systems waren zunächst zu untersuchen:

1. Die reflektierte, durchgelassene und absorbierte Energie der Bromsilbergelatineschicht.

2. Die Absorption und Reflexion des bindemittelfreien AgBr in disperser Form, entsprechend dem Zustand des AgBr in der Schicht. Außerdem wurde auch geschmolzenes, durchsichtiges AgBr untersucht.

3. Die Absorption und Reflexion der Gelatine. Die Gelatine wurde in Form von möglichst blasenfreien, durchsichtigen, planparallelen Scheiben und in dispersem Zustand (gemahlene Gelatine) untersucht.

Die dispersen Systeme wurden nach zwei Methoden untersucht:

1. Mit Hilfe energetischer Messungen, mittels Thermosäule und Galvanometer[1].

2. Mit Hilfe des Kugelphotometers (vgl. auch S. 89).

Um auf energetischem Wege leicht und exakt die einzelnen Komponenten: eingestrahlte, reflektierte und durchgelassene Energie getrennt bestimmen zu können, bauten Eggert und Noddack eine „räumliche" Thermosäule in Form einer Pyramide, wie sie — schematisch — durch Abb. 66 wiedergegeben wird.

Die Wände der Pyramide sind innen mit Thermoelementen besetzt (vier Seitenwände *a*, *b*, *c*, *d* und Bodenplatte *l*). In den Spalt *R* wird die zu untersuchende Schicht eingeschoben; durch die Öffnung *S* tritt das Licht ein. Die Seitenwände (*a*, *b*, *c*, *d*) und die Bodenplatte der Thermosäule können einzeln und hintereinander in den Galvanometerkreis geschaltet bzw. einzeln geeicht werden.

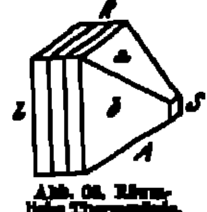


Abb. 66. Räumliche Thermosäule. (Nach Eggert u. Noddack.)

Mit Hilfe dieser Thermosäule ergibt sich die

1. eingestrahlte Energie aus dem Ausschlag des Galvanometers, wenn Grundplatte (*l*) und Seitenwände (*a*, *b*, *c*, *d*) hintereinandergeschaltet sind und keine Platte eingeführt ist,

2. reflektierte Energie aus dem Galvanometerausschlag der Seitenwände allein bei eingeführter, zu messender Schicht,

3. durchgelassene Energie aus dem Galvanometerausschlag der Grundfläche allein bei eingeführter Platte.

Die Absorption resultiert als Differenz aus

$$1-(2+3).$$

Die Messungen nach dieser energetischen Methode stimmten mit denen der photometrischen (Kugelphotometer nach Ulbricht [s. S. 89, Abb. 59]) gut überein. Sie sind in Tabelle 69 enthalten:

Tabelle 69. Spektrale Absorption von Bromsilbergelatineschichten.

Lichtart λ	Hochempfindliche Platte (Agfa-„Spezial")			Unempfindliche photomechanische Platte (Agfa-„Reproduktion")		
	Reflexion	Durchlässigkeit	Absorption	Reflexion	Durchlässigkeit	Absorption
mμ	%	%	%	%	%	%
615	55	30	15	68	20	12
546	57	25	18	61	24	15
490	51	23	26	60	20	20
436	28	9	63	41	11	48
405	19	6	75	25	6	69
365	8	2	90	12	4	84

Die Ergebnisse für die Reflexion bzw. Absorption des bindemittelfreien dispersen AgBr und auch des geschmolzenen AgBr sind bereits in Tabelle 67 und Tabelle 66 angegeben.

[1] Näheres bezüglich energetischer Messungen s. II, C, Nr. 53, S. 163.

Die Absorption der reinen Gelatineschichten wurde zwischen 615—405 $\mu\mu$ spektrophotometrisch und von 615—365 $\mu\mu$ spektrophotographisch gemessen. Die gefundenen Zahlen gibt Tabelle 70 wieder:

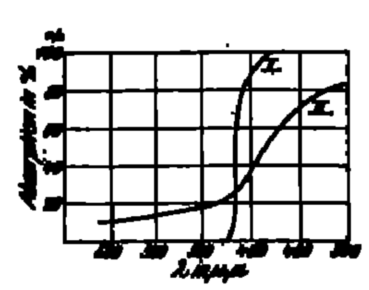


Abb. 67. Absorptionskurven einer geschmolzenen und darauf glasig erstarrten (bindemittelfreien) AgBr-Schicht (Kurve *I*) und einer technischen AgBr-Gelatineschicht (Agfa-Spezialplatte; Kurve *II*).

Tabelle 70. Spektrale Absorption von Gelatineschichten in durchsichtigen Scheiben. (Dieselben Gelatinesorten, mit denen die in Tabelle 69 charakterisierten Bromsilbergelatineschichten hergestellt waren.)

λ $\mu\mu$	Absorption %	
	Gelatine der hochempfindlichen Platte 0,[illegible] mm	Gelatine der photomechanischen Platte 1,57 mm
615	19	24
546	25	32
490	35	42
436	49	62
405	64	88
365	80	94

Die Werte sind unter Abzug der im Kugelphotometer bestimmten Reflexionen angegeben. Im vorliegenden Fall absorbiert die Gelatine der hochempfindlichen Platte stärker als die der photomechanischen. Dies ist allein schon am mehr oder minder gelblichen Aussehen der Gelatine zu erkennen.

Der Vergleich der Absorption des bindemittelfreien Bromsilbers (Tabellen 66 und 67) mit der Absorption der Bromsilbergelatineschichten zeigt, daß der Verlauf der Absorption in beiden Fällen sehr verschieden ist. Den Unterschied gibt anschaulich Abb. 67 wieder.

Wie ersichtlich, beginnt der starke Anstieg der Absorption der Bromsilbergelatineschicht bei der gleichen Wellenlänge, bei der die Absorption des bindemittelfreien Bromsilbers einsetzt. Dieser Befund ließ es naheliegend erscheinen, daß die Absorption der Bromsilbergelatineschicht zwischen 600—400 $\mu\mu$ nicht dem Bromsilber, sondern der Gelatine zuzuschreiben ist. In der Tat absorbiert diese, wie sich aus Tabelle 70 (Spalte 2) ergibt, in der fraglichen Spektralgegend.

Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich durch Betrachtung der spektralen Lichtempfindlichkeit der Schichten, wie sie Abb. 68 zeigt.

Man erkennt deutlich, daß die AgBr-Gelatineschicht an der Stelle lichtempfindlich wird (Abb. 68d), also entsprechend dem Gesetz von GROTTHUS und DRAPER zu absorbieren beginnt, wo auch die Absorption des bindemittelfreien AgBr einsetzt (bzw. — wie die Abb. 68c zeigt — die Durchlässigkeit des bindemittelfreien AgBr aufhört).

Die Absorption der AgBr-Gelatineschicht zwischen 615—490 $\mu\mu$, wie sie in Tabelle 69 angegeben ist, muß daher durch den Gelatinegehalt der Schicht hervorgerufen sein. Unterhalb von 460 $\mu\mu$ überlagern sich Bromsilber- und Gelatineabsorption. Im kurzwelligen Ultraviolett schließlich absorbiert die Gelatine so stark, daß das AgBr praktisch nicht mehr absorbiert und daher unempfindlich erscheint. SCHUMANN (*1*) stellte daher in richtiger Erkenntnis der Sachlage zuerst gelatinearme Schichten her, die für Aufnahmen im kurzwelligen Ultraviolett gute Dienste leisten (SCHUMANN-Platten).

Die Berücksichtigung der Gelatineabsorption bei der Bestimmung der wahren Bromsilberabsorption in der Schicht wird nun dadurch erschwert, daß die Bromsilbergelatineschicht, wie schon anfangs hervorgehoben wurde, ein diffuses Medium darstellt. Der prinzipielle Unterschied zwischen einem klaren

durchsichtigen und einem dispersen Medium beim Durchgang des Lichtes besteht offenbar darin, daß der Lichtstrahl das klare Medium geradlinig durchläuft, während er im dispersen Medium an den einzelnen dispersen Teilchen durch

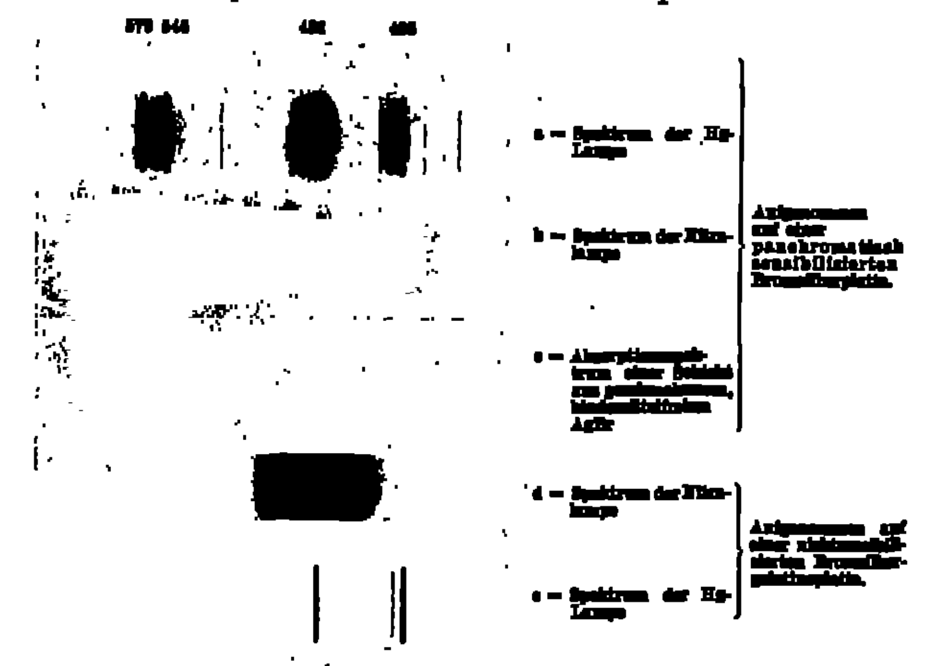


Abb. 68. Zur Erläuterung der spektralen Absorption und Empfindlichkeit von Bromsilberschichten. (Näheres s. auch Text.)

Reflexion oder auch Beugung von seinem geradlinigen Weg abgelenkt wird und die Schicht auf einem Zickzackweg durchläuft, wie es in Abb. 69 (s. M. B. Hodgson [1, 711]) schematisch dargestellt ist. Dadurch wird aber der Weg, den der Lichtstrahl in der Schicht zurücklegt, beträchtlich verlängert, so daß im vorliegenden Falle der Weg des Lichtes in der Gelatine und damit auch die Absorption in der Gelatine relativ zur Schichtdicke unverhältnismäßig groß wird. Andererseits wird das Bromsilber am Lichtweg bzw. an der Absorption weniger beteiligt als seinem Volumenanteil in der Schicht entspricht.

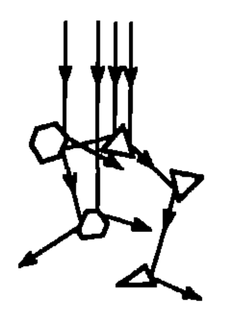


Abb. 69. Zur Veranschaulichung des Lichtweges in AgBr-Gelatineschichten.

Eggert und Noddack haben daher unter Berücksichtigung dieser Umstände folgenden Weg bei der Berechnung der wahren Absorption des Bromsilbers in der Schicht aus den oben angegebenen Meßergebnissen eingeschlagen: Aus den in Tabelle 70 aufgeführten Gelatineabsorptionen werden für die Gelatinen die Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Wellenlängen berechnet, wobei die Gültigkeit des Lambertschen Absorptionsgesetzes angenommen wird. Die Rotabsorption der Schicht wird entsprechend dem Resultat aus dem Vergleich der Absorption und Lichtempfindlichkeit des bindemittelfreien Bromsilbers und des Bromsilbers in der Schicht allein der Gelatine zugeschoben. Sie wird daher der Rotabsorption der Gelatine gleichgesetzt. Mit Hilfe der berech-

neten Extinktionskoeffizienten läßt sich nunmehr der Verlauf der Gelatineabsorption in der Schicht für die übrigen Wellenlängen berechnen. Die wahre, aktive Bromsilberabsorption in der Schicht ergibt sich dann aus der Differenz aus der Gesamtabsorption der Schicht und der errechneten Gelatineabsorption (Tabelle 71).

Diese Methode dürfte auf breitester experimenteller Grundlage aufbauend und in Ermangelung der Möglichkeit, Ansätze für eine exakte Berechnung zu machen, die tatsächlichen Verhältnisse am besten erfassen (s. auch S. 300, Tabelle 205).

Tabelle 71. Berechnung der wahren, aktiven Absorption des AgBr in der Schicht unter Berücksichtigung der Absorption durch die Gelatine.

λ	Hochempfindliche Platte (Agfa-„Spezial")			Unempfindliche Platte (Agfa-„Reproduktion")		
mμ	Gelatine-absorption %	Gesamtabsorption der Schicht %	Aktive AgBr-Absorption %	Gelatine-absorption %	Gesamtabsorption der Schicht %	Aktive AgBr-Absorption %
615	15	15	0	12	12	0
546	20	18	−2	17	15	−2
490	28	26	−2	23	20	−3
436	41	63	+22	37	48	+11
405	55	76	+21	53	69	+16
365	71	90	+19	74	84	+10

Die sich für Rot und Grün aus der Tabelle 71 ergebenden negativen AgBr-Absorptionen bedeuten, daß die Absorption der Schicht hier größer ist als ihrer Dicke entspricht. Das rote und grüne Licht muß daher einen sehr viel längeren Weg innerhalb der Schicht zurücklegen, als dem geradlinigen Durchgang entspricht. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit einer Erfahrungstatsache: Der längere Weg der Strahlen wirkt sich in einer optischen Streuung bzw. in der Bildung eines „Diffusionslichthofes" (vgl. II, A, c, β) aus. Dieser Lichthof kann durch Zusatz gelber, also Rot und Grün absorbierender Farbstoffe zur Gelatine stark verringert werden.

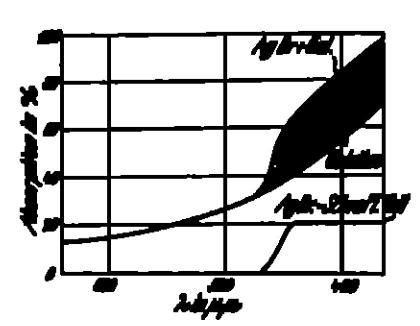


Abb. 70. Wahre Absorption des AgBr in Bromsilbergelatineschichten. — Schraffierter Teil: Absorption des AgBr.

Abb. 70 (s. J. Eggert [15] und W. Noddack) veranschaulicht die Ergebnisse der Tabelle 71 bzw. die Überlagerung von Gelatine- und AgBr-Absorption in der Schicht.

Gegen die vorstehend dargestellte Berechnungsweise der aktiven AgBr-Absorption sind von Weigert (2, 3, 4) Bedenken erhoben worden. Da sie sich weniger gegen das Prinzipielle als gegen die Art der Berechnung im einzelnen richten, steht also nur die Genauigkeit der erhaltenen Resultate zur Diskussion. Daß die Resultate nur eine Annäherung an die Wirklichkeiten bedeuten, ist wiederholt hervorgehoben worden. An der Größenordnung der berechneten Ergebnisse, auf die es hier im wesentlichen ankommt, wird hierdurch nichts geändert[1]. Eggert (12 und 13) und Noddack haben auf die Einwände Weigerts jedesmal in einer Erwiderung ihren Standpunkt verteidigt.

[1] Vgl. z. B. Eggert (12) und Noddack. (Hier wird betont, daß alle diese Beobachtungen in erster Linie nur Größenordnungswerte ergeben.)

Die Absorptionsbestimmungen an der Bromsilbergelatineschicht von EGGERT und NODDACK (Tabelle 71) werden gestützt bzw. bestätigt durch Versuchsergebnisse, die LEBOVINSKI (1) bei der Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit von reinen Bromsilbergelatineplatten (ohne AgJ) fand.

Wird die Empfindlichkeit einer Schicht definiert durch die aufgestrahlte Lichtmenge, die zur Erzeugung einer bestimmten entwickelten Schwärzung (z. B. der Dichte 1,0) notwendig ist, so ergeben sich die Zahlen der zweiten Spalte Tabelle 72:

Die Empfindlichkeit der Schicht für blaues Licht ($\lambda = 436\ \mu\mu$) ist in der Tabelle gleich 1 gesetzt. Wie ersichtlich, ist die Rotempfindlichkeit ca. 150000mal kleiner als die Blauempfindlichkeit.

Tabelle 72 (s. J. EGGERT [2]). Berechnung der aktiven, spektralen Absorption des AgBr in einer (nichtsensibilisierten) AgBr-Gelatineschicht aus der spektralen Empfindlichkeit.

Wellenlänge des absorbierten Lichtes λ $\mu\mu$	Aufgestrahlte Lichtmenge zur Erzielung der entwickelten Dichte 1,0 in $h\nu \cdot cm^{-2}$	Relative Empfindlichkeit bzw. Absorption	Aktive Absorption %
436	$2 \cdot 10^{11}$	1	[20]
550	$6 \cdot 10^{12}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
615	$3 \cdot 10^{16}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Damit ist aber auch zugleich gefunden, daß die Absorptionen sich wie $1 : 7 \cdot 10^{-6}$ verhalten müssen, sofern man annimmt, daß im Rot und Blau die gleiche absorbierte Lichtmenge bzw. Quantenzahl notwendig ist, um eine bestimmte entwickelbare Schwärzung zu verursachen. Die Zulässigkeit dieser Annahme wird gestützt durch die Ergebnisse der Untersuchung der Masse des latenten Bildes bei Grünbelichtung sensibilisierter Emulsionen (vgl. S. 136).

Die Absorptionen der AgBr-Gelatineschicht im Grün und Rot sind also von einer ganz anderen Größenordnung als die im Blau. Die nach Tabelle 69 gefundenen Gesamtabsorptionen der Schichten im Grün und Rot sind daher nicht dem Bromsilber zuzuschreiben. Als anderes absorbierendes Medium kommt aber offenbar nur die Gelatine in Frage. Bei der Bestimmung der tatsächlichen, aktiven Absorption des Bromsilbers in der Schicht ist daher die Absorption der Gelatine von der gemessenen Gesamtabsorption zu eliminieren. Aus den Verhältnissen der relativen spektralen Absorptionen der Bromsilberschicht von

$$1 : 3,3 \cdot 10^{-2} : 6,3 \cdot 10^{-6}$$

folgt weiter, daß im Grün und Rot die gemessene Absorption der Schicht praktisch allein durch die Gelatine verursacht wird, wie dies bereits bei der Berechnung der aktiven Absorption des AgBr angenommen wurde.

Mit Hilfe des aus der Tabelle 71 Spalte 4 entnommenen Wertes von 20% für die aktive Absorption des Bromsilbers im Blau ergeben sich für die aktiven Absorptionen im Rot und Grün die Zahlen der Spalte 4, Tabelle 72.

25. Die Absorption sensibilisierter Schichten. — Sensibilisatoren. Die im vorstehenden gefundene geringe Empfindlichkeit der Bromsilberschichten oberhalb 460 $\mu\mu$ hat für die Technik der Photographie die schwerwiegende Bedeutung daß farbige Objekte von der Bromsilberschicht in der Tonabstufung falsch wiedergegeben werden. Diese technische Unvollkommenheit des Negativverfahrens ist durch die Entdeckung der optischen Sensibilisation durch VOGEL (2) (1873) behoben worden.

VOGEL fand, daß die Empfindlichkeit photographischer Trockenplatten für rotes und grünes Licht durch Zusatz gewisser Farbstoffe, der sog. optischen Sensibilisatoren, stark erhöht wird. Seither sind durch EDER und KÖNIG neue

geeignete Farbstoffe entdeckt bzw. hergestellt wurden (vgl. VOGEL-KÖNIG [3, 318]), so daß es heute möglich ist, die Bromsilberschicht für alle Farben des Spektrums zu sensibilisieren und so ein farbiges Objekt in der Helligkeitsabstufung richtig wiederzugeben.

Wie schon die Bezeichnung „*optische*" Sensibilisatoren besagt, wirken die Farbstoffe infolge vermehrter Lichtabsorption in den entsprechenden Spektralgebieten. Die sensibilisierenden Eigenschaften der Farbstoffe werden daher weitgehend durch ihr Absorptionsspektrum charakterisiert. In der Abb. 71 sind die gebräuchlichsten Sensibilisatoren nebst ihren Absorptionsspektren zusammengestellt.

Abb. 71. Absorptionsspektra einiger Sensibilisatoren.

In neuester Zeit sind noch Sensibilisatoren für das äußerste Rot bzw. Ultrarot hinzugekommen: Das Kryptocyanin (s. E. Q. ADAMS [1] und H. L. HALLER), Neocyanin (s. DUNDON [1], SCHOEN und BRIGGS), Rubrocyanin und Allocyanin (s. W. DIETERLE [1]). Das Sensibilisationsmaximum des Neocyanins liegt bei 830 $\mu\mu$. Die Hg-Linie 1014 $\mu\mu$ kann mit einem Fünftel der Expositionszeit, die für eine Dicyaninplatte notwendig ist, aufgenommen werden. Auch die Hg-Linie 1128 $\mu\mu$ ist noch zu erfassen. Die Sensibilisierungsmaxima der anderen Farbstoffe liegen folgendermaßen:

Kryptocyanin	740 $\mu\mu$
Rubrocyanin	750 $\mu\mu$
Allocyanin	840 $\mu\mu$

Rubrocyanin und Kryptocyanin einerseits und Allocyanin und Neocyanin andererseits sind sich sehr ähnlich und als identisch zu betrachten.

Ihrer *chemischen Natur* nach sind die Sensibilisatoren teils basische, teils saure Farbstoffe. Bei den basischen Farbstoffen ist der Träger des Farbstoffcharakters eine Farbbase, die mit einer Säure gefärbte Salze bildet. Die sauren Farbstoffe haben dagegen als färbenden Bestandteil eine Farbsäure, die mit

einer ungefärbten Base gefärbte Salze bildet. In saurer Lösung schlagen daher die Farbstoffe nach farblos um. Sie sind also sehr säureempfindlich.

Die wichtigsten Sensibilisatoren sind die Chinolinfarbstoffe. Sie gehören zu den basischen Farbstoffen. Das Chinolin hat folgende Struktur:

Es ist ein Naphthalin, dessen α-CH-Gruppe durch N ersetzt ist.

Die Sensibilisatorfarbstoffe sind zum Teil Kondensationsprodukte vom Chinolin mit

α-Methylchinolin (Chinaldin):

oder

γ-Methylchinolin (Lepidin):

Man unterscheidet folgende Gruppen (s. A. Fischer [1] und G. Scheibe):

1. Zyanine. — Chinolin + Lepidin.

Hierzu gehört das Zyanin:

2. Isozyanine. — Chinolin + Chinaldin.

Hierzu gehören:

Äthylrot:

Orthochrom: Chinaldin + p-Toluchinolin.

Orthochrom T: p-Toluchinaldin + p-Toluchinolinäthylzyanbromid.

Pinaverdol: p-Toluchinaldin + Chinolin.

Pinachrom: p-Äthoxychinaldin + p-methoxychinolinäthylzyaninbromid.

3. Dizyanine. — Zwei alkylierte Chinolinmoleküle durch zwei C-Atome verbunden.

Hierzu gehören:

Dicyanin:

Pinacyanol:

([illegible])

Dicyanin A ist ein äthoxyliertes Dicyanin. Es sensibilisiert die Bromsilbergelatineschicht bis 1100 $\mu\mu$.

Kryptocyanin (s. HAMER [1]):

Im **Neocyanin** (s. HAMER [1]) sind drei Chinoliniummoleküle untereinander verbunden:

Säurefarbstoffe sind die Eosine bzw. Fluoresceine. Sie leiten sich vom Fluorescein ab:

Tetrabromfluoresceinkalium = Eosin:

$C_6HBr_2(OK)$
$C_6HBr_2(OK)$ > O
C
CO > O

Tetrajodfluorescein-Natrium = Erythrosin:

$C_6HJ_2(ONa)$
$C_6HJ_2(ONa)$ > O
C
CO > O

Die praktische Ausführung der Sensibilisation der Bromsilbergelatine kann auf zwei Wegen geschehen:

1. Die gußfertige Emulsion wird durch Zusatz der Sensibilisatorlösung sensibilisiert.

2. Die fertige Platte wird durch Baden in der Sensibilisatorlösung sensibilisiert.

Betreffs Einzelheiten bei diesen Operationen vgl. Bd. 8, S. 160 dieses Handbuches.

Die sensibilisierten Schichten werden in der Praxis eingeteilt in orthochromatische und panchromatische Schichten, je nachdem sie (außer für Blau) auch für Gelbgrün oder das ganze sichtbare Spektrum empfindlich sind.

Doch ist auch bei den sensibilisierten Schichten die Blauempfindlichkeit den Empfindlichkeiten in den anderen Spektralbezirken gegenüber noch vorherrschend. Um tonwertrichtige Farbwiedergabe zu erzielen, ist daher die Wirkung der blauen Strahlen herabzudrücken. Dies wird erreicht, indem man sie durch Vorschalten eines Gelbfilters vor das Objektiv des Aufnahmeapparates schwächt. Auch Orange-, Grün- und Rotfilter werden in der Praxis angewandt, um die verschiedenen Empfindlichkeiten der sensibilisierten Schichten in den verschiedenen Spektralbezirken auszugleichen.

Die spektrale Empfindlichkeit einer großen Zahl von Handelsfabrikaten ist in neuester Zeit von Schmieschek (*1*) bestimmt worden. Man ersieht aus den Diagrammen, daß die orthochromatischen Schichten durchweg ein Maximum der Empfindlichkeit bei ca. 550 $\mu\mu$ und ein Minimum bei ca. 500 $\mu\mu$ aufweisen. Das Verhältnis des Maximums bei 500 $\mu\mu$ zu dem Maximum der Blauempfindlichkeit (bei ca. 450 $\mu\mu$) bestimmt die Güte der Sensibilisation. Als Sensibilisator wird für die orthochromatischen Schichten im allgemeinen Eosin bzw. Erythrosin verwandt.

Gute panchromatische Schichten (z. B. Ilford) setzen mit der Empfindlichkeit bei ca. 700 $\mu\mu$ ein, steigen steil an und können bei 650 $\mu\mu$ fast die maximale Blauempfindlichkeit erreicht haben. Ihre Empfindlichkeit ist von 650 $\mu\mu$ bis 400 $\mu\mu$ annähernd konstant, so daß sich eine Filteranwendung zur Erzielung tonwertrichtiger Farbwiedergabe erübrigt. Oft nimmt aber auch die Empfindlichkeit von Rot nach dem Blau hin fast linear zu. Für panchromatische Schichten werden mehrere Sensibilisatoren in Kombination angewandt.

Mit der Auffindung der Ultrarotsensibilisatoren ist in neuester Zeit eine sog. Ultrarotphotographie (vgl. z. B. W. Dieterle [*1*]) ermöglicht worden. Sie ist vor allem bei Aufnahmen, wo die atmosphärische Streuung eine Rolle spielt, von großer Bedeutung.

Die atmosphärische Streuung setzt sich zusammen aus der Streuung des vom Aufnahmeobjekt reflektierten Lichtes durch die Atmosphäre (Staub, Nebel usw.) und aus dem von der Atmosphäre selbst ausgesandten diffusen Licht. Durch diese Streuungen werden die Kontraste des Bildes vermindert und bei sehr entfernt liegenden Objekten oft völlig vernichtet. Dies ist der Grund für die Schwierigkeit, den weit entfernt liegenden Hintergrund z. B. bei Landschaftsaufnahmen photographisch gut zu erfassen.

Da nun die langwellige Strahlung weniger zerstreut wird als kurzwellige (z. B. werden in 8 km Entfernung von 600-$\mu\mu$-Strahlung maximal 80—90% und von 400-$\mu\mu$-Strahlung maximal nur 50—70% unzerstreut durchgelassen), so wird mit einer ultrarotsensibilisierten Schicht und vorgeschalteter Rotscheibe ein Objekt in großer Entfernung oder durch Nebel hindurch wesentlich kontrastreicher photographisch abgebildet werden als mit einer gewöhnlichen, nur blauempfindlichen Schicht.

Die Ultrarotphotographie ist also für Astrophotographie, Fernphotographie, Luftfahrtphotographie usw. von großer Wichtigkeit.

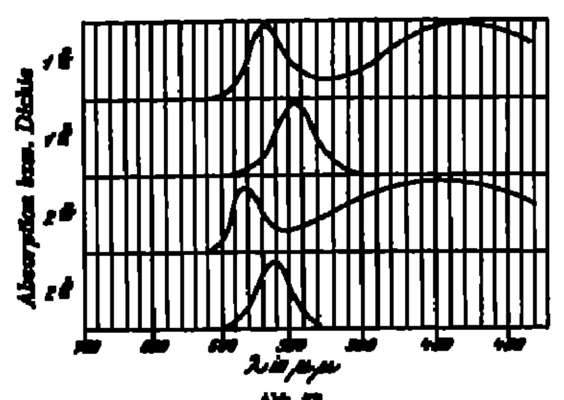


Abb. 72.

1a = Spektrum auf Bromsilbergelatine + Eosin
1b = Absorptionsspektrum einer mit Eosin gefärbten Gelatinefolie
2a = Spektrum auf Bromsilbergelatine + Anilinrot
2b = Absorptionsspektrum einer mit Anilinrot gefärbten Gelatinefolie.

Zur Theorie der Sensibilisation sind die ersten Beiträge von EDER (3) geliefert worden.

Es interessiert zunächst der Zusammenhang zwischen der Absorption der Farbstoffe und ihrer sensibilisierenden Wirkung auf die Bromsilbergelatine. Zur Untersuchung dieses Problems verglich EDER die Absorption gefärbter, trockener Gelatinefolien mit der Spektrumphotographie auf einer mit dem gleichen Farbstoff sensibilisierten Bromsilbergelatineplatte. Es ergab sich, daß das Sensibilisierungsmaximum auf der Bromsilbergelatine dem Absorptionsspektrum der gefärbten Gelatinefolie gegenüber etwas nach Rot verschoben ist. Bei Eosinsensibilisatoren beträgt diese Differenz 10—20 $\mu\mu$.

Abb. 72 zeigt zwei von EDER untersuchte Fälle in schematischer Darstellung.

EDER fand weiter, daß der Sensibilisator das Bromsilber selbst und nicht nur die Gelatine anfärbt, und daß er sich nicht mehr durch Auswaschen entfernen läßt, mithin also adsorbiert ist.

Die Sensibilisatoren bilden mit $AgNO_3$ zum Teil unlösliche Silbersalze. Über die Chemie dieser Farbstoff-Silbersalze, auch in bezug auf photographische Erscheinungen, liegen Untersuchungen von K. KIESER (1) vor. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist anzunehmen, daß die Sensibilisation des AgBr einmal durch Adsorption von Farbstoffmolekülen, in anderen Fällen dagegen durch Adsorption primär gebildeter Farbstoff-Silbersalzmoleküle zustande kommt. Dies folgt aus dem Befund KIESERS, daß sich in manchen Fällen die Sensibilisierungsbanden der AgBr-Gelatine annähernd mit den Absorptionsbanden des Farbstoffes, in anderen Fällen jedoch mit dem Absorptionsspektrum des Farbstoffsilbersalzes decken.

Die aktive, d. h. die allein vom Bromsilber und nicht von Bromsilber + Gelatine bedingte **Absorption in sensibilisierten Bromsilbergelatineschichten** ist bisher nur auf indirektem Wege von Eggert und Noddack (zitiert bei Eggert [2, 496]; s. auch Leszynski [1, 264]) vergleichsweise zur Blauabsorption ermittelt worden. Analog und unter den gleichen Voraussetzungen wie bei der indirekten Bestimmung der Rot- und Grünabsorption in unsensibilisierten Schichten (vgl. Tabelle 72, S. 101) wurden die zur Erreichung der (entwickelten) Dichte 1 notwendigen Lichtmengen roten, grünen oder blauen Lichtes bei einer rot und grün sensibilisierten Schicht untereinander verglichen, wobei die Blauempfindlichkeit der Schicht (d. h. die Menge blauen Lichtes zur Erreichung der [entwickelten] Dichte 1) gleich 1 gesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 73 in der dritten Spalte verzeichnet:

Tabelle 73. **Berechnung der aktiven, spektralen Absorption des AgBr in für Rot und Grün sensibilisierten AgBr-Gelatineschichten aus der spektralen Empfindlichkeit.**

Spektralbereich	Anzahl aufgestrahlter $h\nu \cdot cm^{-2}$ zur Erreichung der Dichte 1	Relative Empfindlichkeit	Aktive Absorption %	Absorptionsverhältnis bzw. Empfindlichkeitsverhältnis zu Tabelle 72
Blau	$2{,}4 \cdot 10^{11}$	1	[20]	1
Grün (Erythrosin)	$3{,}0 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{-3}$	1,7	80
Rot (Pinachromviolett)	$8{,}0 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{-6}$	0,06	400

In Spalte 4 sind die aktiven Absorptionen verzeichnet. Sie sind auf den Wert von 20% für blaues Licht, der von Eggert und Noddack auf Grund eingehender Untersuchungen gefunden wurde (vgl. S. 100, Tabelle 71), bezogen.

In Spalte 5 sind die Absorptionen der unsensibilisierten Schicht (Tabelle 72) mit denen der sensibilisierten Schicht verglichen. Wie zu ersehen ist, hat durch die Sensibilisation die Absorption im Grün um den Faktor 80 und im Rot um den Faktor 400 zugenommen. Wie bei der Bestimmung der spektralen Absorption unsensibilisierter Schichten sind auch hier Emulsionen mit reinem AgBr (ohne AgJ) für die Versuche verwendet worden.

Die Adsorption des optischen Sensibilisators Orthochrom T durch Bromsilber ist in neuester Zeit von Sheppard (7) und H. Crouch untersucht worden. Wie erwähnt (S. 103), sind die meisten Sensibilisatoren sehr säureempfindlich. Dementsprechend unterscheiden Sheppard und Crouch zwischen einer gefärbten und ungefärbten Modifikation des Orthochrom T, die abhängig vom p_H-Wert der Lösung ist. Die Adsorptionsisotherme des Orthochrom T wurde ermittelt.

36. Dunkelkammerbeleuchtung. In engem Zusammenhang mit der spektralen Absorption der Bromsilbergelatineschichten steht die zweckmäßig anzuwendende **Dunkelkammerbeleuchtung.** Diese ist nach Arens (4) und Eggert nach zwei Gesichtspunkten auszuwählen:

1. Das Licht der Dunkelkammerlampe soll möglichst wenig auf die zu verarbeitende Schicht wirken bzw. von ihr absorbiert werden.

2. Bei dieser minimalen photographischen Wirksamkeit soll die Beleuchtung für das Auge von möglichst großer Helligkeit sein.

Durch diese beiden Eigenschaften ist für jede photographische Schichtsorte ein optimales Strahlengemisch gegeben, bei dem sich die Schichten mit einem Maximum an Sicherheit gegen Schleier und einem Maximum an Helligkeit verarbeiten lassen.

Als relative **Sicherheit** zweier Dunkelkammerbeleuchtungen wird die Größe des Schleiers definiert, den diese Beleuchtungen bei gleicher Einwirkungsdauer und **gleicher physiologischer Helligkeit** auf den Schichten hervorbringen.

Die physiologischen Helligkeitskurven sind in Abb. 73 wiedergegeben. Mit ihrer Hilfe läßt sich der Vergleich zweier Dunkelkammerfilter entsprechend den dargelegten Gedankengängen folgendermaßen durchführen:

Wenn die Kurven *a* und *b* in Abb. 74 die Durchlässigkeiten der Filter sind, und die Kurve *h* die Helligkeitskurve (für Dunkeladaption) aus Abb. 73 ist, so läßt sich leicht erkennen, welches Filter das hellere für das Auge ist. Der Vergleich der Schleierdichten, die das Licht dieser Filter auf einer photographischen Schicht bei gleicher Exposition hervorruft, gibt ein Maß für die photographische Wirkung (bzw. Brauchbarkeit zur Dunkelkammerbeleuchtung) der Lampen. Wäre z. B. diese bei beiden Filtern gleich, so wäre das Filter *b* dem Filter *a* vorzuziehen.

Abb. 73. Psychologische Helligkeitskurven. *h* = für Helladaption, *d* = für Dunkeladaption.

Trägt man die Sicherheiten (vgl. oben) der Bezirke eines psychologisch gleich hellen Spektrums als Funktion von der Wellenlänge des Lichtes auf, so ergibt sich eine spektrale „Sicherheitskurve", wie sie für gewöhnliche, unsensibilisierte Emulsionen auf Abb. 75 dargestellt ist.

Die Sicherheitskurve gibt offenbar die spektrale Energieverteilung der gesuchten optimalen Dunkelkammerbeleuchtung an, und zwar insofern, als große Sicherheiten großen Durchlässigkeiten des optimalen Filters entsprechen. Für die praktische Herstellung möglichst geeigneter Dunkelkammerfilter ergibt sich daher die Aufgabe, die spektralen Durchlässigkeitskurven der Filter den Sicherheitskurven der verschiedenen Emulsionen möglichst anzupassen.

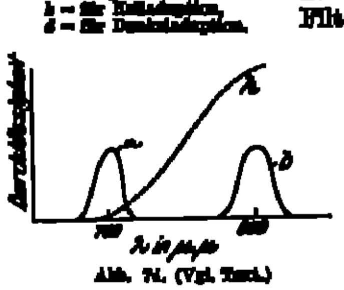


Abb. 74. (Vgl. Text.)

In Abb. 75 ist die spektrale Durchlässigkeitskurve eines nach diesen Gesichtspunkten hergestellten Filters wiedergegeben. Der Schwerpunkt der Durchlässigkeit dieses Filters liegt im Orange, entgegen den bisher üblichen roten Filtern. Die psychologische Helligkeit (vgl. Abb. 73) dieses Filters ist daher (bei gleicher bzw. größerer Sicherheit!) viel größer als die eines roten Filters.

27. Die Absorption von Röntgen- und Korpuskularstrahlen. Neben der Strahlung, die dem gewöhnlichen optischen Teil des Spektrums angehört, kann die Bromsilbergelatineschicht auch durch **Röntgenstrahlen** beeinflußt werden. Infolgedessen müssen diese auch von der Schicht absorbiert werden.

EGGERT (*16* u. *17*) und NODDACK haben die Absorption bei ihren Untersuchungen über die Photolyse des AgBr durch Röntgenstrahlen folgendermaßen bestimmt: Es wird die Schwächung der Röntgenstrahlen gemessen, die 10 Blätter mit Emulsion überzogener Filme hervorrufen. Weiter wird die Schwächung bestimmt, die durch die 10 abgewaschenen Filmblätter entsteht. Aus der Differenz der beiden Absorptionsbeträge ergibt sich die gesuchte Absorption. Sie wurde zu 2% je Schicht gefunden für $\lambda = 0{,}45$ ÅE.

Die Bestimmung der absorbierten Energie geschah durch Berechnung aus den Belastungsdaten der Röntgenröhre und dem mittleren Abstand der Schicht von der Antikathode. Die Energieausbeute technischer Röntgenröhren ist am genauesten mit Hilfe der kalorimetrischen Messungen von W. RUMP (*1*) anzugeben (Abb. 76).

Bei den Versuchen von EGGERT und NODDACK galten folgende Daten:

Röhrenbelastung: 50 kV, 3 mAmp. Abstand Antikathode-Schicht: 20 cm.

Aus Abb. 76 ergibt sich für die Energie, welche die Röhre verläßt bei 3 mAmp.:

$$E = 1{,}10 \cdot 10^6 \text{ erg. sek.}^{-1}.$$

Da die Strahlung von der Antikathode halbkugelförmig ausgeht, fällt auf den Quadratzentimeter in 20 cm mittlerem Abstand der Anteil:

$$\frac{1{,}10 \cdot 10^6}{\frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{2}} = \frac{1{,}10 \cdot 10^6}{2{,}5 \cdot 10^3} = 440 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek.}^{-1}.$$

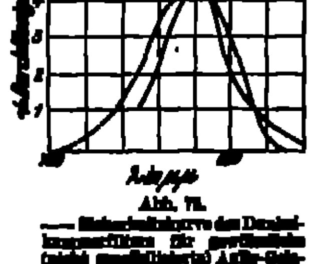


Abb. 77.
—— Sicherheitskurve des Dunkelkammerfilters für gewöhnliche (nicht sensibilisierte) AgBr-Gelatineschichten.
---- Durchlässigkeitskurve eines der Sicherheitskurve entsprechend hergestellten Filters.

Für $\lambda = 0{,}45$ ÅE., der mittleren Wellenlänge des von der Wolfram-Antikathode ausgesandten Strahlengemisches, entspricht diese Energie einer Quantenzahl von

$$1{,}0 \cdot 10^{10}\, h\nu \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek.}^{-1}.$$

Bei 2% Absorption wurden also von der AgBr-Gelatineschicht

$$2{,}0 \cdot 10^8\, h\nu \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek.}^{-1}$$

absorbiert.

Für die Absorption von Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Wellenlänge λ gelten folgende Beziehungen (siehe z. B. H. Th. Meyer [1]; dort auch weitere Literatur). In einem Medium mit dem „Schwächungskoeffizienten" s und der Schichtdicke d wird Röntgenstrahlung absorbiert entsprechend der Gleichung:

$$J = J_0 \cdot e^{-sd},$$

worin J_0 die auffallende Intensität, J die durchgelassene Intensität bedeutet.

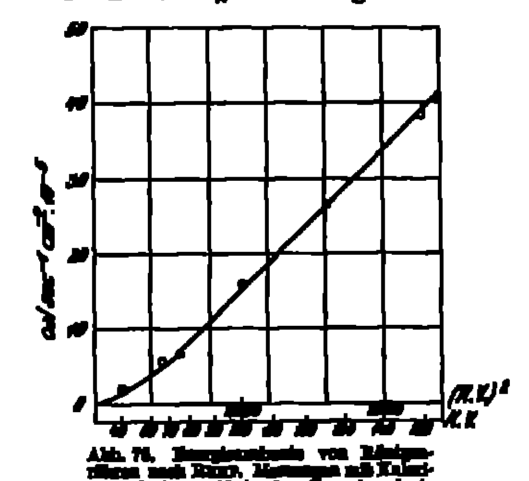


Abb. 76. Energiespektrum von Röntgenröhren nach Kirby. Messungen mit Kalorimeter in 20 cm Abstand. — Energieverluste in Luft, Glaswänden usw. sind berichtigt. Stromstärke 10 mAmp.

Der Schwächungskoeffizient setzt sich zusammen aus dem wahren Absorptionskoeffizienten τ und dem Streuungskoeffizienten σ, also:

$$s = \tau + \sigma.$$

Empirisch ergab sich, daß τ sich folgendermaßen als Funktion von λ darstellen läßt:

$$\frac{\tau}{\varrho} = C \cdot \lambda^x;$$

Hierin bedeuten: ϱ die Dichte des absorbierenden Mediums, C eine Konstante; x kann in erster Annäherung gleich 3 gesetzt werden.

Wird s gemessen, so kann σ nach der Beziehung:

$$\frac{s}{\varrho} = \frac{\tau + \sigma}{\varrho} = C \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho}$$

berechnet werden. — σ ist unabhängig von λ.

Von Korpuskularstrahlen sind näher die α-Strahlen, Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten und H-Strahlen bezüglich ihrer Absorption in der AgBr-Gelatine untersucht worden.

Die Reichweite von α-Strahlen (aus Polonium) in der AgBr-Gelatine wurde von Mühl (2) (für Jahr: Photomechanische Platten) zu 23 μ gefunden. Die

Absorption von α-Strahlen in normalen Schichten kann also zu 100% gesetzt werden (vgl. Tab. 4, S. 10). Ähnliches dürfte für H-Strahlen (s. M. BLAU [I]) (mit α-Strahlen aus Paraffin erzeugt) gelten.

Für Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten (von 1500—18000 Volt) zeigten SEITZ (I) und HARIG an Dünnschliffen von entwickelten Filmen, daß die Elektronen bereits in den obersten (3—5) Kornschichten völlig absorbiert werden (s. auch S. 186).

β-Strahlen, also sehr schnelle Elektronen von ca. 10^6—10^7 Volt dagegen dürften, gemessen an der Durchdringung anderer Materialien (z. B. Al-Folie), nur zu einem kleineren Bruchteil von der Bromsilbergelatineschicht absorbiert werden.

Hervorzuheben sind schließlich noch die bei der Absorption der verschiedenen Strahlen frei werdenden Energien.

Es entsprechen:

1 $h\nu$ ($\lambda = 436\ \mu\mu$) $= 4{,}5 \cdot 10^{-12}$ erg. oder 2,8 Volt (Potentialgefälle für ein energieäquivalentes Elektron)
1 $h\nu$ ($\lambda = 0{,}45$ ÅE.) $= 5 \cdot 10^{-8}$ erg. oder $3 \cdot 10^4$ Volt
1 β-Strahl (energiereichster vom RaC) $= 3 \cdot 10^{-6}$ erg. oder $2 \cdot 10^6$ Volt
1 α-Strahl (4 cm Reichweite) $= 9 \cdot 10^{-6}$ erg. oder $6 \cdot 10^6$ Volt

Reichweite der α-Strahlen des Poloniums: 3,8 cm; $v_0 = 1{,}56 \cdot 10^9$ cm · sek.$^{-1}$
Reichweite der α-Strahlen der Ra-Emanation: 4,2 cm; $v_0 = 1{,}6 \cdot 10^9$ cm · sek.$^{-1}$
Reichweite der α-Strahlen des RaC: 6,99 cm; $v_0 = 1{,}92 \cdot 10^9$ cm · sek.$^{-1}$
(v_0 ist die Anfangsgeschwindigkeit der Strahlen.)

Reichweite und Anfangsgeschwindigkeit sind (bei Medien geringer Dichte, wie Luft usw.) verbunden durch die Beziehung: $v_0^3 = K \cdot R$, wobei sich für K der Wert $K = 1{,}03 \cdot 10^{27}$ ergibt.

Wird die Energie eines Lichtquants ($\lambda = 436\ \mu\mu$) gleich eins gesetzt, so ergibt sich für die Größenordnungen der absorbierten Energien folgende Proportion:

1 Lichtquant ($\lambda = 436\ \mu\mu$) : 1 Elektron von 1000-Volt-Geschwindigkeit : 1 Röntgenquant ($\lambda = 0{,}45$ ÅE.) : 1 β-Strahl (energiereichster von RaC) : α-Strahl (4 cm Reichweite)

$$= 1 : 4 \cdot 10^2 : 10^4 : 7 \cdot 10^5 : 2 \cdot 10^6 .$$

Hierzu ist noch zu bemerken, daß im allgemeinen infolge der Versuchsanordnungen die angegebene Energie der α-Strahlen nicht voll zur Geltung gelangt. Da sich die α-Strahler gewöhnlich in einiger Entfernung (1—2 cm) über der Schicht befinden, ist der Energieverlust, den die α-Strahlen auf ihrem Wege durch diese Luftschicht erleiden, in Rechnung zu ziehen (vgl. S. 279).

Bei der Absorption der Korpuskularstrahlen in den AgBr-Gelatineschichten spielt entsprechend der Natur der Strahlung die Absorption der Gelatine eine große Rolle (ähnlich wie für ultraviolette Strahlen), wodurch die aktive Absorption der Strahlung vermindert wird. Schichten von möglichst großer AgBr-Konzentration und geringem Gelatinegehalt sind daher in diesen Fällen vorteilhaft (SCHUMANN-Platten). In neuerer Zeit hat ASTON (I) seine Erfahrungen betreffs Verwendung von AgBr-Gelatineschichten bei seinen Untersuchungen mit dem Massenspektrographen (Nachweis positiver Strahlen) veröffentlicht. Er fand Platten vorteilhaft, deren Schichten mit Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,225) behandelt waren. Die Schwefelsäure löst Gelatine aus der Schicht heraus und erhöht so die Packungsdichte bzw. Konzentration des AgBr in der

Schicht. Man nähert sich so dem Zustand der SCHUMANN-Platten. ASTON zog jedoch seine in der beschriebenen Weise erhaltenen Schichten den SCHUMANN-Platten vor, und zwar ergaben sie im Vergleich zu SCHUMANN-Platten: 1. gleichmäßigeren Untergrund (für die Erkennung schwacher Linien sehr wichtig), 2. schärfere Linien, 3. keine geringere Empfindlichkeit, 4. bequemeres Arbeiten.

b) Das latente Bild.

Die Folge der Energieabsorption, deren Gesetzmäßigkeiten und Beeinflussung im ersten Teil dieses Kapitels besprochen wurden, ist eine Veränderung des Halogensilbers, welche die Entwicklungsfähigkeit des Halogensilbers herbeiführt. Den durch die Energieabsorption veränderten und infolge seiner außerordentlich kleinen Masse (innerhalb des Gebietes der normalen Schwärzungskurve) nicht wahrzunehmenden oder nachzuweisenden Teil des Halogensilbers nennt man „latentes Bild".

Die Untersuchungen über das latente Bild, d. h. über die Zersetzung bzw. Photolyse des Halogensilbers lassen sich zwanglos folgendermaßen einteilen:

1. Qualitative Untersuchungen:
   Feststellung der Spaltprodukte des Halogensilbers bzw. Ermittelung der Substanz des „latenten Bildes"
   a) bei bindemittelfreiem Bromsilber,
   b) in Bromsilbergelatineschichten.
2. Quantitative Untersuchungen:
   Die Abhängigkeit der Photolyse von der absorbierten Energie bzw. von den absorbierten Elementarenergien ($h\nu$, α-Strahl u. a.)
   a) bei bindemittelfreiem Bromsilber,
   b) in Bromsilbergelatineschichten.
3. Die direkte Schwärzung.

α) Die Substanz des latenten Bildes.

38. Ältere Theorien. Die Feststellung der Spaltprodukte des belichteten Bromsilbers ist seit den Anfängen der Photographie mit Bromsilbergelatineemulsionen ein heftig umstrittenes Problem gewesen. Die Schwierigkeiten hierbei liegen, wie bereits erwähnt, in der außerordentlich kleinen Masse des latenten Bildes, die zur Entwicklung selbst der höchsten Schwärzungen ausreichend ist. Bis heute ist noch allein der Entwicklungsprozeß der einzige Indikator für das Vorhandensein bzw. für irgendwelche Veränderungen des latenten Bildes. Da jedoch der Entwicklungsprozeß nach unseren heutigen Anschauungen (vgl. II, C, b, γ) sicherlich in starkem Maße von dem (physikalischen) Verteilungszustand des latenten Bildes abhängt, die Frage nach der Veränderung des Bromsilbers durch das Licht aber eine chemische ist, so werden alle Versuche, die das Problem mit Hilfe der Entwicklung als Kriterium zu lösen versuchen, wenig nützen bzw. nicht eindeutig sein (vgl. z. B. LÜPPO-CRAMER [17, 130 ff.]).

Die ersten Untersuchungen über die chemische Natur der Spaltprodukte des Bromsilbers wurden jedoch fast alle in dieser Weise vorgenommen: Man behandelte das latente Bild, d. h. eine belichtete Bromsilbergelatineschicht, mit irgendwelchen chemischen Reagenzien, von denen man nach der Vorstellung, die man sich über die Substanz des latenten Bildes machte, eine Einwirkung erhoffte, und kontrollierte diese Einwirkung durch die mehr oder minder veränderte Entwickelbarkeit des Bromsilbers.

Von der großen Zahl der Hypothesen, die nach diesen Untersuchungen aufgestellt wurden, sind drei hervorzuheben:

1. Die Annahme eines Oxydationsproduktes des AgBr.
2. Die Subhaloidtheorie.
3. Die Silberkeimtheorie.

Nach der Oxyhaloidtheorie soll das latente Bild der Bromsilberschicht aus einem Oxybromid bestehen. Diese Theorie, von Meldola (*1*) und v. Tugolessow (*1*) aufgestellt, wurde von Baker und besonders von Braun (*1*) gestützt. Braun folgerte, daß das latente Bild von der Sauerstoffkonzentration abhängig ist. Da jedoch in allen diesen Versuchen die Entwicklung als Reagens auf das latente Bild angewandt wird, ist niemals eine Entscheidung möglich, ob durch den Sauerstoff das latente Bild an sich oder nur dessen Ausnutzung durch den Entwickler variiert.

Die Subhaloidtheorie hat vor allem in Eder (*10*) ihren Hauptverfechter gehabt. Sie wurde von Abney (*1*) (s. auch Carey Lea [*3*]) aufgestellt und nimmt an, daß durch die Belichtung des AgBr ein niederes Haloid, etwa von der Formel Ag_2Br durch Abspaltung von Brom entsteht. Das Subhaloid soll leichter reduzierbar sein, als das normale Bromid, so daß auf diese Weise die Entwicklungsfähigkeit des belichteten Silberhalogens erklärt wäre.

Mit Hilfe der obenerwähnten indirekten Methoden (Einwirkung von Reagenzien auf die belichtete Schicht und Entwicklung) sind für diese Theorie weniger direkte Beweise geliefert worden; vielmehr schien es, als ob eine andere Theorie, die Silberkeimtheorie, mit den Ergebnissen dieser Versuche unvereinbar wäre. Vor allem galt dies für das Verhalten des latenten Bildes starken Oxydationsmitteln und oxydierenden Säuren gegenüber, welche das latente Bild im Falle der Silberkeime vernichten sollten. Es ergab sich jedoch, daß durch Baden der belichteten Schicht in Chromsäure, Persulfaten, Salpetersäure, Chlor- und Bromwasser die Empfindlichkeit der Schicht zwar stark herabgesetzt, aber doch nicht völlig vernichtet werden kann. So blieb zunächst als einfachste Annahme die Subhaloidtheorie bestehen, zumal elektrische Messungen der EMK. von Luther (*1*) und Baur (*1*) an Ketten von der Art:

$$Ag|Ag\text{-Halogenid}-HCl|Cl_2-Pt.$$

Die Existenz von Verbindungen der Formel Ag_2x wahrscheinlich machten.

Gegen die Subhaloidtheorie ergaben sich erst Bedenken, nachdem die Darstellung und Eigenschaften der angeblichen Subhaloide näher untersucht wurden. Die silberhaltigen Silberhalogenide, die schon von Carey Lea (*1*) erhalten wurden und die in Farbe und Aussehen sehr dem belichteten Silberhaloid ähnlich sind, erwiesen sich nicht als einheitliche Verbindungen, sondern als Adsorptionskomplexe zwischen Silberhalogenid und metallischem Silber. Baur bewies dies an Hand von Potentialmessungen und elektrometrischen Löslichkeitsbestimmungen von Sichling (*1*). Reinders (*1*) zeigte in umfangreichen Arbeiten, daß die „Photochloride" (s. III, A, a, Nr. 108) Adsorptionsverbindungen sind.

Nach diesen Erkenntnissen gewann wieder die Silberkeimtheorie von Abegg (*1*) und Ostwald (*1*) an Bedeutung. Lüppo-Cramer (*1, 3, 8*) stützte sie durch Versuche nach der erwähnten indirekten Methode. Vorher hatte auch schon Kogelmann (*1*) für die Silberkeimtheorie wertvolles Versuchsmaterial geliefert.

Eindeutige und sichere Beobachtungen jedoch konnten erst dann gemacht werden, wenn man nicht mehr im Gebiet der normalen Schwärzungskurve experimentiert, sondern bei sehr starken Belichtungen, so daß merkliche und nachweisbare Mengen der Reaktionsprodukte auftreten. Freilich ist dabei

vorausgesetzt, daß die Photolyse des AgBr bei starken Belichtungen bzw. bei weitgehender Zersetzung des AgBr die gleichen Reaktionsprodukte liefert wie bei der geringen normalen Belichtung bzw. Zersetzung. Hierfür Unterschiede anzunehmen, liegt in keiner Weise Veranlassung vor. In der verschiedenen Aktivität des latenten Bildes bei den starken Belichtungen einerseits und den normalen Belichtungen andererseits ist kein Grund für die Annahme einer verschiedenen chemischen Beschaffenheit des latenten Bildes zu sehen. Denn die Wirksamkeit des latenten Bildes ist nicht allein von der Masse und der chemischen Substanz, sondern vor allem auch von deren physikalischen Verteilungszustand[1] der Masse abhängig. Die verminderte Aktivität des latenten Bildes bei starker Photolyse, die bei der Solarisation eine Rolle spielt, wird nach der Koagulationstheorie, die heute das Problem der Solarisation am besten erklären kann, durch verminderte katalytische Oberflächenwirkung der zusammengeballten, „koagulierten" Silberkeime des latenten Bildes erklärt.

Die Untersuchung der Photolyse des AgBr bei sehr starken Belichtungen sowohl des gefällten, bindemittelfreien AgBr, als auch des emulsionierten AgBr in Gelatineschichten, ergab nach verschiedenen Methoden, daß Silber und Brom die Spaltprodukte des photolysierten Bromsilbers sind.

39. Untersuchungen der Photolyse von bindemittelfreiem Bromsilber im Schwebekondensator und mit der Mikrowaage. (Nachweis der Bromabspaltung.) **Die Abspaltung von freiem Brom aus bindemittelfreiem AgBr** ist in neuerer Zeit u. a. von SCHWARZ (*1*) und STOCK untersucht worden. Es wurde eine mit Wasser befeuchtete AgBr-Schicht unter einer Glasglocke belichtet und durch diese ein Luftstrom gesaugt. Das bei der Photolyse entstandene Brom wurde mitgerissen und in einer vorgelegten Waschflasche aufgefangen. Dort konnte es mit Hilfe der Jodstärkereaktion nachgewiesen und durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit arseniger Säure quantitativ bestimmt werden. Die quantitativen Resultate ergaben kein einheitliches Bild, da sich eine starke Abhängigkeit des Verlaufs der Photolyse von der Fällungsform des Bromsilbers, dessen Alter usw. bemerkbar machte.

Nach sehr empfindlichen, physikalischen Methoden ist die Bromabspaltung von P. P. KOCH (*1*) und B. KREIS einerseits und von E. J. HARTUNG (*2*) andererseits festgestellt worden.

Während zunächst EHLERS (*1*) und KOCH, sowie KOCH (*4*) und SCHRADER keine Massenabnahme des Bromsilbers selbst bei starken Belichtungen fanden, gelang es KOCH (*2*) und KREIS, positive Ergebnisse zu erhalten. Die Massenveränderung des Bromsilbers wurde im Prinzip durch Beobachtung von frei schwebenden Bromsilberkörnern im Schwebekondensator nach MILLIKAN-EHRENHAFT bei starkem, seitlich einfallendem Licht verfolgt.

Die Massenbestimmung der im elektrischen Feld zwischen zwei Kondensatorplatten schwebenden Körner, deren Masse $0{,}5$—$3 \cdot 10^{-11}$ g betrug (also großen Emulsions-Bromsilberkörnern entsprechend), erfolgt auf Grund der Beziehung:

$$m \cdot g = n \cdot e \cdot V \cdot \frac{1}{300 \cdot d};$$

worin m die Masse des Korns,
g die Schwerebeschleunigung,
e den Ladungswert eines elektrischen Elementarquantums,
n die Anzahl elektrischer Elementarquanten,
V die Schwebespannung in Volt,
d den Abstand der Kondensatorplatten

[1] Vgl. II, C, b, Nr. 34, S. 100.

bedeutet. Wenn die Gleichung erfüllt ist, schwebt das Teilchen, d. h. es bewegt sich nicht auf die eine oder andere Kondensatorplatte zu. Durch mikroskopische Beobachtung des Körnchens wird dieser Schwebezustand festgestellt. Die diesem Zustand zugeordnete Spannung heißt Schwebespannung.

Die Schwebespannung wurde aus der Steige- bzw. Fallbewegung eines Teilchens bei einer etwas größeren bzw. kleineren Spannung, als der Schwebespannung entspricht, berechnet.

Die elektrostatische Ladung $n \cdot e$ des beobachteten Korns — sie wird dem Korn bei der Belichtung infolge des lichtelektrischen Effektes erteilt — wurde bestimmt, indem die Ladung des Korns um die Ladung eines Elementarquantums (durch Umladen des Korns mittels schwacher Röntgenstrahlung nach Millikan) vermehrt und die Änderung der Kondensatorspannung zur Erreichung der Schwebespannung für den neuen Zustand $e(n+1)$ gemessen wurde. Ist V_1 die Schwebespannung vor der Ladungsänderung, V_2 nach derselben, so verhält sich

$$\frac{n \cdot e}{V_2} = \frac{e}{V_1 - V_2}.$$

Es ergibt sich also:

$$n = \frac{V_2}{V_1 - V_2}.$$

Konvektionsströme (durch Wärmestrahlen hervorgerufen) sowie Störungen radiometerähnlicher Art, die bei starken Belichtungen leicht auftreten, Luftströmungen usw. wurden sorgfältig ausgeschaltet. Versuche mit anderen lichtunempfindlichen Substanzen ergaben, daß hier keine Massenveränderung eintrat. Die Belichtung geschah mit dem Licht einer Bogenlampe, welches durch einen Mikroskopkondensor zu einem stark konvergenten Strahlenbündel vereinigt wurde. An der engsten Stelle dieses Bündels wurden die Körner belichtet. Die Lichtstärke betrug dort ca. $70 \cdot 10^6$ m.-K. im Mittel.

Untersucht wurden: 1. Körner von Fällungen, die durch Zusammengießen von n/10 Lösungen von KBr und $AgNO_3$ hergestellt waren; 2. Körner von technischen Trockenplatten (Hauff-Ultra-Rapid, Hauff-Extra-Rapid und Hauff-Diapositiv), nachdem die Gelatine entfernt war. Die Körner des bindemittelfrei gefällten Bromsilbers hatten einen Durchmesser von ca. $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm, die der Gelatineschichten einen solchen bis zu $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm.

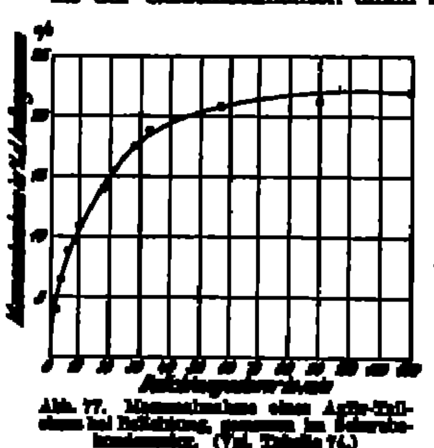


Abb. 77. Massenabnahme eines AgBr-Teilchens bei Belichtung, gemessen im Schwebekondensator. (Vgl. Tabelle 74.)

Die Ergebnisse einer Meßreihe sind in Tabelle 74 und Abb. 77 enthalten:

Tabelle 74. Massenabnahme eines Bromsilberkorns bei starker Belichtung, gemessen mit dem Schwebekondensator.

Belichtungsintensität: $67 \cdot 10^6$ m.-K.

Belichtungsdauer Min.	Massenabnahme der Anfangsmasse %	Belichtungsdauer Min.	Massenabnahme der Anfangsmasse %
2	4,0	28	17,4
4	6,5	33	18,8
6	8,8	58	20,8
10	10,7	90	21,4
18	14,0	120	22,1

Die Massenveränderung konvergiert also gegen einen Grenzwert.

Zugleich mit der Massenabnahme der Bromsilberkörner erfolgte eine mechanische Veränderung der Körner, die sich in der Abnahme seiner Fallgeschwindig-

keit bei Aufhebung des Feldes zwischen den Kondensatorplatten auswirkte. Wird sie als Radiusvergrößerung der Teilchen gedeutet, so ergibt sich eine Zunahme des Anfangsradius bis zu 50%. Im Mikroskop konnte sowohl eine Volumenzunahme als auch die Entstehung einer starken Zerrissenheit der Kornoberfläche beobachtet werden (vgl. auch Abb. 90a—c, S. 141).

Die Ladung der AgBr-Körner änderte sich bei der Belichtung überhaupt nicht oder nur um 1—2 Elementarquanten, die dem lichtelektrischen Effekt zugeschrieben werden können. Das abgespaltene Brom verläßt also die Körner in ungeladenem Zustand als neutrales Brommolekül.

Die verschiedenen Präparate verhielten sich nicht gleichartig, wie Tabelle 75 zeigt:

Tabelle 75. Massenveränderung von Bromsilberkörnern verschiedener Herstellungsart, gemessen im Schwebekondensator.
Belichtungsdauer 2 Min. bei 67 · 10⁵ m.-K.

Präparat	Massenabnahme der Anfangsmasse %
Korn der HAUFF-Ultra-Rapid-Schicht	0,1— 0,5
Korn der HAUFF-Extra-Rapid-Schicht	0,2— 1,4
Korn der HAUFF-Diapositivschicht	0,8— 6,0
AgBr, gefällt	2,2—11,0
Dasselbe in Gelatine eingebettet und wieder von derselben befreit	1,5— 5,3

Bemerkenswert ist auch der Einfluß der Lichtintensität: Bei gleichem $J \cdot t$ ist die Massenabnahme bei kleinem J geringer als bei großem (Tabelle 76).

HARTUNG (*1*) verwandte zu seinen Untersuchungen über die Bromabspaltung Mikrowaagen mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ mg bei einer Maximalbelastung von 105 bzw. 43 mg. Die Bromsilberschichten wurden unter Anwendung von umfangreichen Vorsichtsmaßregeln durch Bromierung von sehr dünnen Silberschichten, die auf Quarzplättchen niedergeschlagen waren, hergestellt. Die Oberfläche der Quarzplättchen betrug 146 qmm. Als Bromakzeptoren wurden Magnesium, Natriumhydroxyd und Kupfergaze verwendet; Kupfergaze erwies sich als intensivster Akzeptor (vgl. Tabelle 77). Um einem photochemischen Gleichgewicht vorzubeugen, d. h. um eine Rückvereinigung des freien Broms mit dem Silber zu verhindern, wurde der Teil des (evakuierten) Photolysiergefäßes, der den Bromakzeptor enthielt, gegen Strahlung geschützt. Belichtet wurde mit Tageslicht. Die Wägungsergebnisse sind in Tabelle 77 verzeichnet. Sie wurden in der ebenfalls aus Tabelle 77 bzw. Abb. 78 zu entnehmenden Weise kontrolliert.

Tabelle 76. (Vgl. Text.)

J (rel.)	t Min.	Massenabnahme der Anfangsmasse %
1	1	6,1
1/90	90	2,4

Wie ersichtlich, läuft die Photolyse fast bis zur völligen Zersetzung des Bromsilbers ab. Die fehlenden letzten 5% sind durch Adsorption an der nach der Belichtung vergrößerten Oberfläche der Quarzplättchen zu erklären. Übereinstimmend mit den Beobachtungen von KOCH und KREIS zeigte sich auch hier nach der Belichtung eine starke Zerklüftung der Oberfläche.

Im Anschluß an die Untersuchung der Photolyse hat HARTUNG umgekehrt auch die Bromierung von Silber nach dem gleichen Prinzip verfolgt. Dies schien um so wichtiger, als verschiedentlich behauptet wurde, daß die Bromierung des Silbers, nachdem die Hälfte des äquivalenten Broms addiert worden ist, langsamer verlaufen sollte. Hierin wurde eine Stütze für die Subhaloidtheorie

8*

Tabelle 77. **Photolyse bindemittelfreien Bromsilbers (AgBr-Schicht auf Quarz), beobachtet durch gravimetrische Bestimmung des Bromverlustes mit Hilfe einer Mikrowaage.**

Ag auf dem Quarzblättchen	AgBr		Schicht nach Belichtung	Schicht nach Wiederbromierung	Gewichtsverlust durch Lösen des AgBr in $Na_2S_2O_3$	Abgespaltenes Br_2	Belichtungsdauer	Bromakzeptor
	gef.	ber. aus Spalte 1						
mg	mg	mg	mg	mg	mg	%	Tage	
0,0943	0,1643	0,1642	0,1171	0,1654	0,1647	67,4	13	Mg
0,1085	0,1889	0,1890	0,1131	0,1899	0,1849	94,3	63	Mg
0,1282	0,2231	0,2224	0,2256	0,2231	0,2228	63,3	10	NaOH
0,1511	0,2632	0,2631	0,1551	0,2637	0,2634	96,4	63	NaOH
0,0706	0,1229	0,1229	0,0731	0,1229	0,1227	95,2	6	Cu
0,1718	0,2994	0,2991	0,1761	0,3005	0,2998	96,6	13	Cu
0,1645	0,2863	0,2863	0,1729	0,2874	0,2868	93,1	50	Cu

bzw. für eine Verbindung der Formel Ag_2Br gesehen (vgl. z. B. PLOTNIKOW [*1*, 330]).

Die Kurven der Abb. 78 zeigen, daß die Bromierungsgeschwindigkeit bis zur völligen Bromierung des Silbers ohne jede Störung bzw. ohne jeden Knick bleibt.

Die Kurven	1	2	3
sind bei einer Bromkonzentration von	1,262	1,105	0,610 mg Br_2/l

aufgenommen.

Die Kurven	4	5
entsprechend einer Bromkonzentration von .	1,050	0,525 mg Br_2/l

stellen den Verlauf der Bromierung von Silber dar, welches durch vorherige Photolyse von AgBr gewonnen wurde.

Infolge der vergrößerten bzw. zerklüfteten Oberfläche nach der Photolyse verläuft die Bromierung in den Kurven 4 und 5 schneller. Die Kurven 1—3 ordnen sich in ihrem Anstieg nach der Bromkonzentration. Die zu große Gewichtszunahme in den Kurven 4 und 5 muß Einschlüssen bzw. Adsorptionen zugeschrieben werden, entsprechend der um ca. 5% zu geringen Gewichtsabnahme bei der Photolyse.

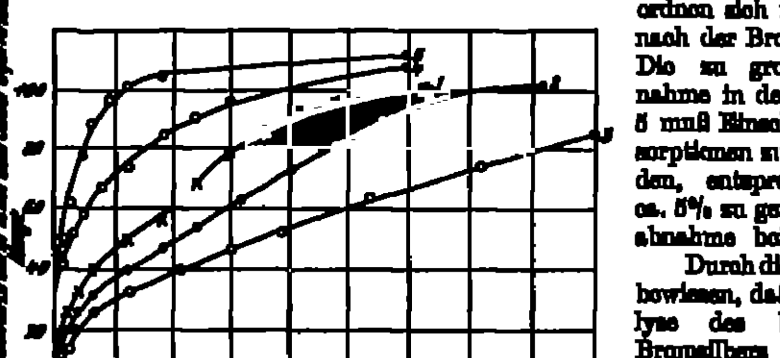


Abb. 78. Verlauf der Bromierung einer Silberschicht auf Quarz im Bromdampf. (Vgl. Tabelle 77.)

Durch diese Ergebnisse ist bewiesen, daß bei der Photolyse des bindemittelfreien Bromsilbers bei genügend langer Belichtung alles Brom abgespalten werden kann, und daß infolgedessen metallisches Silber zurückbleiben muß. Für die Existenz eines Subhaloids finden sich, auch bei der Bromierung von Silber, keinerlei Andeutungen. [Über die Photolyse des AgJ s. HAMBURG (3).]

Die **Abspaltung des Broms in Bromsilbergelatineschichten ist schwierig nachzuweisen**, da hier die Gelatine als Akzeptor für das frei werdende Brom wirkt und daher das Brom absorbiert.

40. Der Nachweis der Silberausscheidung bei Belichtung von bindemittelfreiem Silberhalogenid. (Dielektrizitätskonstante und röntgenographische Methoden.) Nachdem im vorstehenden das vorliegende Versuchsmaterial über den Nachweis des freien Halogens bei der Photolyse des Halogensilbers erörtert ist, sind jetzt die Experimentalarbeiten für den Nachweis des freien Silbers zu besprechen.

In bindemittelfreiem, belichtetem Halogensilber ist der Gehalt an freiem Silber von R. Frick (*1*) und R. Schaum nach einer sehr empfindlichen Methode nachgewiesen worden. Die genannten Verfasser nahmen ihre Messungen zwar nicht am Bromsilber, sondern am Chlorsilber vor, doch dürften die Ergebnisse ohne Einschränkung auf das Bromsilber übertragen werden können.

Die erwähnte Methode beruht auf der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten von Metallsalzen durch einen Gehalt an freiem Metall. Die Dielektrizitätskonstanten der Schwermetallsalze erreichen maximal ungefähr einen Wert von 30. Für Subhaloide könnten auch vielleicht noch Werte von 40—50 als wahrscheinlich angesehen werden. Noch höhere Werte jedoch sind im ganzen Bereich der bekannten Salze und Mineralien nicht anzutreffen. Andererseits ist die Dielektrizitätskonstante der Metalle im Vergleich zu der Dielektrizitätskonstanten der Metallsalze sehr viel größer. Schon ein sehr geringer Metallgehalt in Schwermetallsalzen macht sich daher in der Veränderung, und zwar Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten des Gemisches stark bemerkbar, dabei wird angenommen, daß zwischen der Änderung der Dielektrizitätskonstanten und der Änderung der prozentischen Zusammensetzung des Metallsalz-Metall-Gemisches Proportionalität herrscht. Die Gültigkeit dieser „Mischungsregel" ist jedoch nach den bisherigen Erfahrungen im Prinzip nicht in Frage zu stellen, wenn auch vielleicht Abweichungen von der strengen Proportionalität vorkommen können.

Die von Frick und Schaum benützte Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten gründet sich auf das Prinzip, daß die Dielektrizitätskonstante eines Flüssigkeitskondensators durch Einführung eines festen Körpers dann nicht geändert wird, wenn sie vorher durch Mischen auf die Dielektrizitätskonstante des festen Körpers gebracht worden ist. Als Flüssigkeitsgemische werden Benzol-Aceton- oder Aceton-Wasser-Gemische verwandt.

Nach der obenerwähnten Mischungsregel gilt:

$$\varepsilon_s = (1 - x)\,\varepsilon_m + x\,\varepsilon_d\,,$$

wobei ε_s die beobachtete Dielektrizitätskonstante,
ε_m die Dielektrizitätskonstante des mit dem Anteil $1 - x$ vertretenen Dispergens (z. B. AgCl),
ε_d die Dielektrizitätskonstante des mit dem Anteil x vertretenen Dispersums (z. B. Photohaloid) bedeutet.

Es folgt also für ε_d:

$$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_s - (1 - x)\,\varepsilon_m}{x}\,.$$

In dieser Weise wurden mit Erfolg vor allem Thallochlorid und Silberchlorid untersucht. Außer den Dielektrizitätskonstanten wurde auch durch Titration der Metallgehalt der belichteten Salze festgestellt und hieraus der Gehalt der Salze an hypothetischem Subhalogenid berechnet, um die Größe x zu erhalten.

Für AgCl ergab sich die folgende Tabelle 78:

Tabelle 78. **Messung der Dielektrizitätskonstanten von belichtetem AgCl.**

Präparat	AgCl = 100 a %	ε_s beobachtet	ε_d aus der Mischformel berechnet
1. Gefälltes, in 2 Stunden grob geflocktes, ausgewaschenes, bei 30—40° C getrocknetes AgCl, kaum belichtet	—	23,5	—
2. Nr. 1 zwischen Glasplatten 10 Minuten im Tageslicht belichtet, blaßviolett	—	25,0	∞
3. Nr. 1 desgl. 4 Stunden belichtet	0,4	27,8	1,1 · 10[illegible]
4. Nr. 1 desgl. 48 Stunden belichtet	1,0	32,8	1,05 · 10[illegible]
5. Frisch gefälltes AgCl in NH_3 gelöst, im Licht auskristallisiert. Die Kristalle sind stark gefärbt	0,3	24,6	0,4 · 10[illegible]
6. Nr. 1 geschmolzen und erstarrt	—	23,7	∞
7. Elektrolytisches Pyrosol nach Lorenz	0,1	24,0	0,5 · 10[illegible]

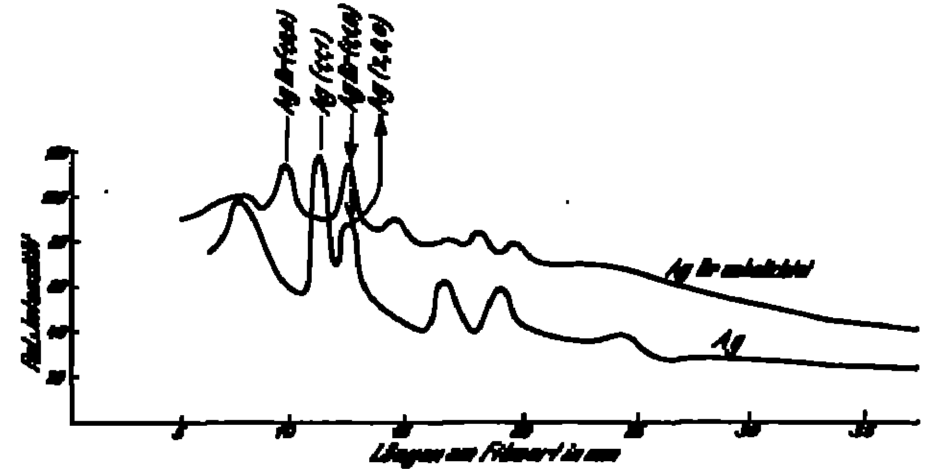


Abb. 79. Intensitätskurven der Ringsysteme (Debye-Scherrer) von Silber (erhalten durch Belichten und Ausfixieren von AgBr) und Bromsilber.

Für ε_s, d. h. für die Dielektrizitätskonstante des reinen AgCl ergibt sich aus Präparat 1 der Wert 23,5.

Bei der Höhe der übrigen ε_d-Werte in Tabelle 78 ist es ausgeschlossen, daß sie einem Subchlorid bzw. einer Verbindung zukommen können. Sie beweisen die Anwesenheit von freiem Metall in dem Photochlorid.

Weiter ist von Koch (5) und Vogler mit Hilfe der Debye-Scherrer-Methode (Näheres s. unten Nr. 41) freies Silber in bindemittelfreiem, stark belichteten Bromsilber nachgewiesen worden.

41. **Silberausscheidungen in Bromsilbergelatineschichten.** Sehr überzeugend ist die Silberausscheidung aus Silberhalogeniden bei intensiver Belichtung von P. P. Koch (5) und H. Vogler auf röntgenographischem Wege mit Hilfe der Methode von Debye und Scherrer nachgewiesen worden. Es wurde sowohl bindemittelfreies als auch in Gelatine emulsioniertes Bromsilber untersucht.

Im Prinzip arbeitet die Methode folgendermaßen: Wird das Bromsilbergitter bzw. Bromsilber in Gelatineschichten nach der Methode von Debye und Scherrer röntgenographisch aufgenommen, so zeigt das Bild ein bestimmtes Ringsystem, welches bei den Versuchsbedingungen von Koch und Vogler graphisch dargestellt, der Kurve für AgBr in Abb. 79 entspricht.

Wird die Bromsilber-Gelatineschicht stark belichtet, dann fixiert und röntgenographiert, so zeigt sich an dem Bild ein anderes Ringsystem, entsprechend Kurve Ag in Abb. 79. Dieses Ringsystem entspricht dem Silber.

Das gleiche ergibt sich auch für bindemittelfreies Bromsilber.

Damit ist zunächst der Beweis erbracht, daß nach dem Ausfixieren des belichteten Bromsilbers metallisches Silber zurückbleibt.



b ← Ag 1,1,1

Abb. 80a u. b. Debye-Scherrer-Aufnahmen von unbelichtetem Bromsilber (a = technische Trockenplatte) und von belichtetem Bromsilber (b = technische Trockenplatte unter HNO_3). (Vgl. die Intensitätskurven der Abb. 81.)

Es läßt sich aber auch beweisen, daß im belichteten Bromsilber metallisches Silber neben unverändertem Bromsilber vorhanden ist. Wenn nämlich stark belichtetes Bromsilber röntgenographisch aufgenommen wird, so ergibt sich ein Ringsystem, welches eine Überlagerung des reinen Bromsilbersystems Abb. 80a und des Silbersystems Abb. 80b darstellt.

Abb. 81 zeigt die Intensitätskurven der Ringsysteme von unbelichtetem und stark belichtetem Bromsilber. Vor allem ist die Überlagerung durch den Ring, welcher der (111)-Ebene des Ag-Gitters entspricht (s. auch den Pfeil in Abb. 80 b) eindeutig.

Da die Ringsysteme des AgBr in unbelichteten und belichteten Schichten identisch waren, folgt, daß das Bromsilber, welches nicht photolysiert ist, keine nachweisbare Veränderung erfahren hat.

Daß die zur Aufnahme der Ringsysteme notwendige Röntgenstrahlung nicht die Versuchsresultate fälscht, geht aus dem Befund hervor, daß die unbelichteten Bromsilberpräparate keine Silberringe zeigen.



Abb. 81. Intensitätskurven der Ringsysteme (Debye-Scherrer) einer unbelichteten und stark belichteten Bromsilbergelatineschicht.

Die Versuchsergebnisse der Experimentalarbeiten über den Brom- und Silbernachweis im belichteten Bromsilber können also dahin zusammengefaßt werden, daß sowohl das bindemittelfreie als auch das emulsionierte Bromsilber bei der Absorption von Lichtenergie eindeutig in elementares Brom und Silber zerlegt wird.

β) Die Photolyse des AgBr in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtmenge.

Es erhebt sich nun die weitere Frage nach dem Zusammenhang zwischen der vom Bromsilber absorbierten Energie und der von dieser photolysierten Bromsilbermenge. Da die entwickelbare Schwärzung unter anderem offenbar auch von der Masse des latenten Bildes abhängt, so ist die Untersuchung der Abhängigkeit der Masse des latenten Bildes von der absorbierten Strahlung mit das Grundproblem des photographischen Prozesses.

43. Die Photolyse des bindemittelfreien Bromsilbers. Wird zunächst wieder das bindemittelfreie Bromsilber betrachtet, so sind hier zunächst zwei neuere Arbeiten von Mutter (1) und H. Kieser (1) zu erwähnen. Während Mutter das vom Licht abgespaltene Brom quantitativ bestimmte, ermittelte Kieser das photolytisch gebildete Silber.

Wie bereits Vogel (1) fand und durch die Arbeiten von Fajans (vgl. Nr. 33, S. 90ff.) und seiner Schule näher untersucht wurde, verhält sich unter verschiedenen Fällungsbedingungen gebildetes Bromsilber verschieden. Als verschiedene Fällungsbedingungen sind vor allem die beim Ausflocken des Bromsilbers vorhandenen Ionenarten, Br-Ionen oder Ag-Ionen, anzusehen. Demgemäß müssen sich einigermaßen erschöpfende Untersuchungen der in Rede stehenden Art auf drei Fällungsformen des Bromsilbers erstrecken:

1. auf den Bromkörper, d. h. auf AgBr, gefällt bei überschüssigen Br-Ionen;
2. auf den Silberkörper, d. h. auf AgBr, gefällt bei überschüssigen Ag-Ionen;
3. auf den Äquivalentkörper, d. h. auf AgBr, gefällt beim isoelektrischen Punkt, ohne überschüssige Br- oder Ag-Ionen.

Ein weiterer allgemeiner Faktor betreffs der Versuchsbedingungen ist der dem AgBr zuzusetzende Akzeptor. Der Akzeptor soll das bei der Photolyse entstandene freie Brom binden, um eine Rückbildung der Reaktionsprodukte (Brom und Silber) zu Bromsilber und somit eine Fälschung der Versuchsergebnisse bezüglich der tatsächlich eintretenden Photolyse zu verhüten. Beim Silberkörper ist bereits in dem überschüssigen Silbernitrat ein Akzeptor vorhanden; für den Brom- bzw. Äquivalentkörper hat sich Natriumnitrit als geeigneter Bromakzeptor erwiesen (vgl. Abb. 85, S. 127). In geringem Maße wirkt auch H_2O als Akzeptor.

Silberbestimmung. Es sollen zunächst die Ergebnisse der Arbeit von H. Kieser (1), also die Bestimmung der Quantenausbeute am bindemittelfreien AgBr, durch Vergleich der absorbierten Quanten und der analytisch ermittelten, photolytisch gebildeten Silbermengen besprochen werden.

Die Herstellung des lichtempfindlichen Körpers geschah folgendermaßen:

400 ccm einer 0,0667-n KBr-Lösung wurden in einem Becherglas auf dem Wasserbade bis etwa 63° erhitzt. Aus einem zweiten Becherglase wurde unter langsamem, regelmäßigem Rühren innerhalb von 25 Sekunden 13,25 ccm einer kalten 2-n $AgNO_3$-Lösung zugegeben. Nach einigen Sekunden klärte sich die Flüssigkeit. Das Becherglas blieb noch 15 Minuten unter mehrmaligem Umrühren auf dem Wasserbad.

Das so gefällte Bromsilber ist ein Bromkörper, denn in der Lösung sind nach dem Fällen Bromionen im Überschuß, entsprechend 0,10 ccm der zugefügten $AgNO_3$-Lösung.

Zur Belichtung wurde der Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen auf einem gehärteten Filter ausgebreitet. Er stellte so eine völlig ebenmäßige Schicht von 75 qcm Oberfläche, 2—3 mm Dicke dar und enthielt 4,9 g AgBr. In der Durchsicht betrachtet, erschien der Niederschlag für blaues Licht völlig undurch-

lässig. Von weißem Licht wurde nur ein zu vernachlässigender Teil grünen Lichtes durchgelassen, so daß praktisch vollständige Absorption angenommen werden konnte.

Sollte das Bromsilber mit besonderen Zusätzen versehen werden, so wurde die Schicht in die betreffende Lösung (z. B. $NaNO_2$-Lösung) gelegt. Die Lösung wurde nach einiger Zeit vorsichtig dekantiert, wobei die Schicht unversehrt blieb.

Es ergab sich, daß nach der beschriebenen Darstellung Bromsilber erhalten wurde, welches sich bei der Photolyse stets gleichartig verhielt.

Die Analysenmethode war im Prinzip folgendermaßen: Der belichtete AgBr-Niederschlag wurde in Thiosulfat aufgelöst, das ungelöst bleibende koagulierte Silber auf einem Filter gesammelt und dieses im Platintiegel verascht. Das Silber wird durch einige Tropfen Salpetersäure gelöst und nach VOLHARD titriert. Nach der Methode lassen sich noch 0,03—0,01 mg Silber bestimmen.

Im Gang dieses Verfahrens machten sich zunächst verschiedene unerwartete Nebenvorgänge bemerkbar, welche die Analysenergebnisse stark schwanken ließen (bis zu 50%), und für deren Abstellung daher Sorge getragen werden mußte.

Die einzelnen Fehlerquellen bzw. ihre Korrektionen waren:

1. Silberverluste durch Peptisation beim Auswaschen des ausfixierten, abfiltrierten Silbers. — Die Peptisation des Silbers wurde vermieden durch $NaNO_3$-Zusatz zum Waschwasser.

2. Silbersulfidbildung aus dem Silberthiosulfat. Die Bildung dieses Silbersulfids wird durch Annahme einer Beschleunigung des Zerfalls von Natriumsilberthiosulfat durch Adsorptionsvorgänge am Silbersol gedeutet. Die Menge des gebildeten Silbersulfids ist abhängig von der Dispersität des koagulierenden Silbers. Sie steigt mit der Fixierzeit und der Menge der Thiosulfatlösung. Die Fehler infolge der Silbersulfidbildung werden daher am kleinsten, wenn die geringste, gerade zur Lösung des AgBr notwendige Menge Thiosulfat zum Fixieren angewandt wird.

3. Silberverluste infolge unvollständiger Koagulation des photolytisch gebildeten Silbers in der Thiosulfatlösung. — Diese Fehlerquelle wird in der gleichen Weise wie in 2, also durch Anwendung möglichst geringer Mengen Thiosulfatlösung und durch Abwarten einer ca. $1^1/_2$stündigen Koagulationszeit für das Silber in der Thiosulfatlösung ausgeschaltet.

4. Bei sehr kleinen photolytisch gebildeten Silbermengen werden die Fehler 2 und 3 sehr groß, so daß sie auch durch die entsprechenden Maßnahmen in der Arbeitsweise nicht mehr auszuschalten sind: Unter 0,1 mg Ag in 1 g AgBr ist die Methode nicht mehr anwendbar.

5. Silberverluste infolge Rückbildung des photolytisch gebildeten Silbers zu AgBr. Die Regression fand vornehmlich an der Oberfläche der AgBr-Niederschläge statt. Es spielt also offenbar der Sauerstoff der Luft eine Rolle. Da bei der Photolyse des AgBr Bromwasserstoff entsteht, kann die Regression folgendermaßen formuliert werden:

$$4Ag + 4H^{\cdot} + 4Br' + O_2 = 4AgBr + 2H_2O\,.$$

Bromkalium begünstigt die Regression. Entsprechend dem Auflösungsprozeß in Zyankalium kann man sich die Wirkung des KBr folgendermaßen vorstellen:

$$1.\quad 2Ag + 2K^{\cdot} + 2Br' + O_2 + 2H_2O = 2AgBr + 2K^{\cdot} + 2OH' + H_2O_2\,.$$
$$2.\quad 2Ag + 2K^{\cdot} + 2Br' + H_2O_2 = 2AgBr + 2K^{\cdot} + 2OH'\,.$$

Diese Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit, die Verarbeitung des belichteten Bromsilbers sogleich nach der Belichtung vorzunehmen, um so eine merkliche Regression zu vermeiden.

6. Silberverluste durch Lösung des photolytisch gebildeten Silbers in Thiosulfat. — Der Fehler wird vermieden durch Anwendung von alkalischem Thiosulfat (vgl. Tabelle 84, S. 132).

Es ergab sich folgende zweckmäßigste Arbeitsweise: Der 4,9 g betragende, belichtete AgBr-Niederschlag wird sogleich nach beendeter Belichtung in 200 ccm alkalischer Thiosulfatlösung (5% $Na_2S_2O_3$ + 0,07% Na_2CO_3) durch ständiges Schütteln in 20 Minuten gelöst. Nach Abwarten einer $1^1/_2$stündigen Koagulationszeit wird das Koagulationsprodukt, welches aus Silber mit einer geringen Menge von Ag_2S besteht, abfiltriert und analysiert. Der Fehler, welcher durch die Ag_2S-Beimischung entsteht, wird durch Abzug von 10% vom Gesamtsilberwert des abfiltrierten Niederschlages korrigiert. Bei dieser Arbeitsmethode betrug der maximale Fehler ± 5%.

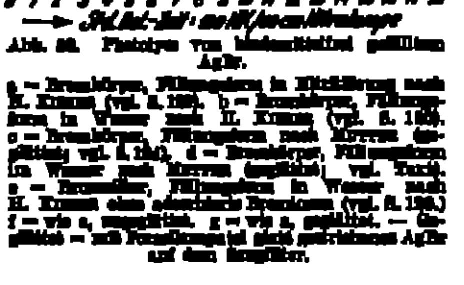


Abb. 82. Photolyse von [illegible] gefällten AgBr.

a = Bromkörper, Fällungsform in Nitritlösung nach H. [illegible] (vgl. S. [illegible]). b = Bromkörper, Fällungsform in Wasser nach H. [illegible] (vgl. S. [illegible]). c = Bromkörper, Fällungsform nach Mutter (gefällt; vgl. S. [illegible]). d = Bromkörper, Fällungsform in Wasser nach Mutter (ungefällt; vgl. Text). e = Bromsilber, Fällungsform in Wasser nach H. [illegible] ohne adsorbierte Bromionen (vgl. S. [illegible].) f = wie a, ungefällt. g = wie a, gefällt. — Gefällt = [illegible] AgBr auf dem [illegible].

Abb. 82a—g zeigt den Verlauf der Photolyse von verschiedenen AgBr-Fällungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Zum Vergleich ist auch das von Mutter (s. unten) verwendete AgBr mit herangezogen worden. Die Unterschiede zwischen beiden Fällungen sind erheblich. Die Abhängigkeit des Verlaufs der Photolyse von der Fällungsart des AgBr hat Mutter näher untersucht (vgl. Abb. 85, 85a u. 85b, S. 127/128).

Weiter ergab sich, daß die Photolyse des Bromkörpers in Nitritlösung unabhängig von der Auswaschung des Fällungsproduktes und unabhängig von der Nitritkonzentration, sofern diese größer als 1% ist, verläuft. Reifungserscheinungen waren nicht zu bemerken. Bei der Berechnung der Quantenausbeute war zu berücksichtigen, daß sich die Absorption des Bromsilbers durch die zunehmende direkte Schwärzung während der Belichtung dauernd ändert.

Die Veränderung der Absorption mit der Belichtungsdauer wurde durch Reflexionsmessungen bestimmt. Diese sind in Tabelle 79 und Abb. 83 enthalten.

Tabelle 79. Veränderung der Absorption für λ = 450 μμ im Mittel einer AgBr-Schicht mit der Belichtungsdauer (Quantenzahl). Bromkörper unter Nitritlösung; Belichtung: λ = 436 μμ.

Aufgestrahlte Quanten (hν) pro qcm	Absorption %	Färbung der Schicht	Aufgestrahlte Quanten (hν) pro qcm	Absorption %	Färbung der Schicht
0	55,6	gelb	$18{,}60 \cdot 10^{16}$	83,6	grünschwarz
$1{,}55 \cdot 10^{16}$	65,9	hellgrün	$31{,}0 \cdot 10^{16}$	87,0	grauschwarz
$3{,}10 \cdot 10^{16}$	73,0	grün	$37{,}2 \cdot 10^{16}$	86,0	—
$4{,}65 \cdot 10^{16}$	77,4	—	$68{,}2 \cdot 10^{16}$	86,0	—
$6{,}20 \cdot 10^{16}$	79,6	dunkelgrün	$130{,}2 \cdot 10^{16}$	88,0	—
$9{,}30 \cdot 10^{16}$	81,3	—			

Die Quantenausbeute ist in den Tabellen 80a—c auf drei verschiedene Arten berechnet:

1. Bei Einsatz der Absorption des unbelichteten Bromsilbers (55,6%) (Tabelle 80a).

2. Bei Einsatz der Absorption der Flächendifferenz:

AgBr-Fläche — Fläche des ausgeschiedenen Ag,

also der jeweils noch freiliegenden AgBr-Fläche. Die Bedeckung der AgBr-Schicht durch das photolytisch ausgeschiedene Silber wurde aus den Absorptionsmessungen berechnet (Tabelle 80b).

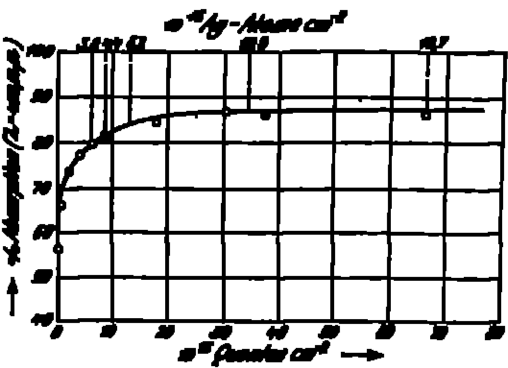


Abb. 88. Veränderung der Absorption (für $\lambda = 436\ \mu\mu$ im Mittel) von bindemittelfrei gefälltem AgBr in $NaNO_2$-Lösung mit zunehmender Belichtung mit $\lambda = 436\ \mu\mu$. — Die Zahlen der oberen Abszisse geben die zu den Absorptionswerten gehörigen Zahlen für die gebildeten bzw. titrierten Ag-Atome an.

3. Bei Einsatz der gemessenen Gesamtabsorption entsprechend Tabelle 79 bzw. Abb. 88 (Tabelle 80c).

Tabelle 80a. Bestimmung der Quantenausbeute (φ) bei Annahme einer Absorption von 55% (der des unbelichteten AgBr). Bromkörper unter Nitritlösung als Akzeptor. $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Aufgestrahlte Quanten ($h\nu$) pro qcm	Absorbierte $h\nu$ bei 55% Absorption	Ag-Atome pro qcm (Mittelwert)	Quantenausbeute φ
$6{,}44 \cdot 10^{16}$	$3{,}54 \cdot 10^{16}$	$3{,}80 \cdot 10^{16}$	1,07
$9{,}96 \cdot 10^{16}$	$5{,}48 \cdot 10^{16}$	$4{,}44 \cdot 10^{16}$	0,81
$13{,}00 \cdot 10^{16}$	$7{,}15 \cdot 10^{16}$	$6{,}23 \cdot 10^{16}$	0,87
$34{,}80 \cdot 10^{16}$	$19{,}10 \cdot 10^{16}$	$10{,}90 \cdot 10^{16}$	0,57
$46{,}80 \cdot 10^{16}$	$25{,}70 \cdot 10^{16}$	$16{,}00 \cdot 10^{16}$	0,62
$68{,}50 \cdot 10^{16}$	$37{,}60 \cdot 10^{16}$	$18{,}70 \cdot 10^{16}$	0,50

Tabelle 80b. Bestimmung der Quantenausbeute (φ) bei Annahme einer der jeweils unbedeckten AgBr-Fläche proportionalen Absorption. Bromkörper unter Nitritlösung als Akzeptor. $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Aufgestrahlte Quanten ($h\nu$) pro qcm	Mittlere Absorption in % (vgl. Abb. 88)	Unbedeckte AgBr-Oberfläche pro qcm	Vom AgBr absorbierte Quanten pro qcm	Ag-Atome pro qcm (Mittelwert)	Quantenausbeute φ
$6{,}44 \cdot 10^{16}$	70	0,67	$2{,}87 \cdot 10^{16}$	$3{,}80 \cdot 10^{16}$	1,60
$9{,}96 \cdot 10^{16}$	74	0,58	$3{,}16 \cdot 10^{16}$	$4{,}44 \cdot 10^{16}$	1,40
$13{,}00 \cdot 10^{16}$	77	0,51	$3{,}65 \cdot 10^{16}$	$6{,}23 \cdot 10^{16}$	1,71
$34{,}80 \cdot 10^{16}$	82	0,40	$7{,}65 \cdot 10^{16}$	$10{,}9 \cdot 10^{16}$	1,42
$46{,}80 \cdot 10^{16}$	83	0,38	$9{,}76 \cdot 10^{16}$	$16{,}0 \cdot 10^{16}$	1,64
$68{,}50 \cdot 10^{16}$	84	0,36	$13{,}5 \cdot 10^{16}$	$18{,}7 \cdot 10^{16}$	1,38

Tabelle 80c. Bestimmung der Quantenausbeute (φ) bei Annahme der gesamten (AgBr + Ag)-Absorption (Tabelle 79). Bromkörper unter Nitritlösung als Akzeptor. $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Aufgestrahlte Quanten ($h\nu$) pro qcm	Mittlere Absorption in % (vgl. Abb. 88)	Absorbierte Quanten ($h\nu$) pro qcm	Ag-Atome pro qcm (Mittelwert)	Quantenausbeute φ
$6{,}44 \cdot 10^{16}$	70	$4{,}51 \cdot 10^{16}$	$3{,}80 \cdot 10^{16}$	0,85
$9{,}96 \cdot 10^{16}$	74	$7{,}36 \cdot 10^{16}$	$4{,}44 \cdot 10^{16}$	0,60
$13{,}00 \cdot 10^{16}$	77	$10{,}00 \cdot 10^{16}$	$6{,}23 \cdot 10^{16}$	0,62
$34{,}80 \cdot 10^{16}$	82	$28{,}5 \cdot 10^{16}$	$10{,}9 \cdot 10^{16}$	0,38
$46{,}80 \cdot 10^{16}$	83	$38{,}8 \cdot 10^{16}$	$16{,}0 \cdot 10^{16}$	0,41
$68{,}50 \cdot 10^{16}$	84	$57{,}5 \cdot 10^{16}$	$18{,}7 \cdot 10^{16}$	0,32

Die Quantenausbeute überschreitet also in geringem Maße den Wert 1,0 (das Quantenäquivalent), wie aus Tabelle 80b zu ersehen ist, wenn die reine Bromsilberabsorption in Rechnung gestellt wird. Dieser Befund kann durch eine sensibilisierende Wirkung des photolysierten Silbers erklärt werden. Sie wäre dann so vorzustellen, daß die vom Silber absorbierte Energie an die Bromionen des AgBr-Gitters übertragen wird; das Bromion gibt sein Elektron an ein im Gitter benachbartes Ag-Ion ab, wodurch die Spaltung eines Bromsilbermoleküls vollzogen ist. Da jedoch die zwei Reihen von φ_a und φ_b ein rasches Absinken der φ-Werte zeigen, bzw. die φ_b-Werte ziemlich konstant bleiben, muß geschlossen werden, daß die sensibilisierende Wirkung des photolytisch gebildeten Silbers gering ist, d. h. daß die vom Silber absorbierte Energie nur teilweise zur Aufspaltung von AgBr-Molekülen verbraucht wird.

Aus dem Vergleich zwischen absorbierten Quanten $h\nu$ und photolytisch gebildetem Silber des bindemittelfreien Bromkörpers in $NaNO_2$-Lösung als Akzeptor bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 436\,\mu\mu$ ergibt sich also, daß durch Absorption eines Quants $h\nu$ ungefähr ein AgBr-Molekül in Brom und Silber zerlegt wird.

Aus Abb. 88 (b) ergibt sich für den Bromkörper in Wasser eine Quantenausbeute von ca. $^1/_{25}$—$^1/_{30}$ (s. S. 126 unten). Genaue Messungen waren nicht möglich, da die ausgeschiedenen Silbermengen zu gering waren. Auch die quantitative Untersuchung der Photolyse des Silberkörpers wurde nicht durchgeführt.

Brombestimmung. Mit der obenerwähnten Arbeit von KIESER korrespondiert die Arbeit von MUTTER (1). Während H. KIESER das photolytisch gebildete Silber bestimmte, ermittelte MUTTER das photolytisch gebildete Brom.

Die von MUTTER verwendeten AgBr-Fällungen weichen von denen KIESERS in der Herstellung ab (vgl. S. 120):

Zu einer 5proz. KBr-Lösung von 80° C wurde die ungefähr äquivalente Menge einer ebenfalls 5proz. $AgNO_3$-Lösung in einem Strahle unter Umschütteln gefügt. Nach dem Fällen wurde das Ganze auf 80° C erwärmt, wobei sich der Niederschlag zusammenballte und nahezu klar absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde auf überschüssige Br- oder Ag-Ionen geprüft. Je nachdem die eine oder andere Ionenart im Überschuß war, wurde der Niederschlag weiter behandelt.

Bei Überschuß von Br-Ionen wurde nur durch 10—12maliges Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen.

Bei Überschuß von Ag-Ionen wurde zunächst durch 3—4maliges Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen und danach der Niederschlag mit einigen Kubikzentimetern 2proz. NaCl-Lösung versetzt. Hierdurch wurde das adsorbierte $AgNO_3$ in AgCl übergeführt. Dieses aber wurde vom AgBr nicht mehr wesentlich adsorbiert. Außerdem ist es in Wasser beträchtlich löslich, so daß auch ein Teil beim Auswaschen entfernt wird.

Beide AgBr-Fällungen können als Äquivalentkörper, die frei von Adsorbaten sind, angesehen werden. Der zeitliche Verlauf der Photolyse war bei beiden Körpern — gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt — gleich (vgl. Tabelle 83, S. 127).

Die Prüfung auf praktische Freiheit von adsorbierten Ionen geschah durch Rücktitration einer zum Niederschlag zugesetzten $AgNO_3$-Lösung nach der Methode von VOLHARD. Es wurde in jedem Fall alles zugesetzte $AgNO_3$ zurücktitriert. Derartige „Nulltitrationen" wurden ständig zur Kontrolle ausgeführt.

Die Fällung der Silberkörper erfolgte unter den gleichen Verhältnissen wie beim Äquivalentkörper. Nur war bei diesen Fällungen Silbernitrat im Über-

schuß vorhanden. Wie durch Nulltitration festgestellt wurde, konnte der Silberkörper durch Auswaschen ebenfalls praktisch frei von Adsorbaten erhalten werden.

Die Fällungen wurden, ähnlich wie bei Krause, zur Belichtung auf ein gehärtetes Filter abgesaugt und mit einem Porzellanspatel glattgestrichen. Die Schichten wurden darauf mit dem Filter in eine passende Kristallisierschale gelegt und mit Wasser (0,5 cm hoch) überschichtet, sofern Wasser als Akzeptor angewandt werden sollte. Wenn Natriumnitrit als Akzeptor dienen sollte, wurden nach dem letzten Auswaschen auf der Nutsche ca. 20 ccm 2proz. $NaNO_2$-Lösung durchgesaugt und dem überschichtenden Wasser ein Zusatz von einigen Kubikzentimetern 2proz. $NaNO_2$-Lösung beigefügt. Die Schichten hatten einen Durchmesser von 9,6 cm. Es wurden jedesmal 100 ccm 5proz. $AgNO_3$-Lösung mit etwa 76 ccm 5proz. KBr-Lösung gefällt.

Die Analysenmethode war eine Modifizierung der Volhardschen Titrationsmethode. Da nämlich, wie gezeigt wurde, das Brom als Bromion im belichteten, feuchten AgBr vorliegt, kann die Brombestimmung durch Differenzbestimmung einer angeführten $AgNO_3$-Menge geschehen: Ein genau abgemessenes Quantum $AgNO_3$-Lösung von bekanntem Gehalt wird zu dem aufgeschlämmten, belichteten AgBr-Niederschlag gegeben. Ein Teil dieses Silbernitrats fällt dann entsprechend der Menge der photolytisch gebildeten Br-Ionen als AgBr aus. Der Rest des $AgNO_3$ wird — unter Beachtung verschiedener Vorsichtsmaßregeln — durch Rücktitration mit Ammoniumrhodanid und Eisenalaun als Indikator zurücktitriert. Die photolytisch gebildeten Br-Ionen ergeben sich dann aus der Differenz: zugesetztes $AgNO_3$ — zurücktitriertes $AgNO_3$.

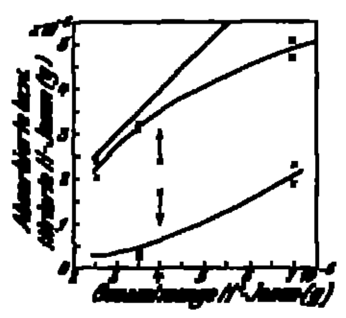


Abb. 84. Abhängigkeit der an gefälltem AgBr adsorbierten H-Ionen (untere Kurve) von der Gesamtwasserstoffionenkonzentration (Abszisse und auch obere Gerade). Die mittlere Kurve gibt die in Lösung befindlichen (titrierten) H-Ionen wieder. — Die Adsorptionsisotherme (mittlere Kurve) ergibt sich aus der Differenz der Werte der Geraden und der mittleren Kurve (adsorbierende AgBr-Menge: 4,5 g).

Die Versuchsergebnisse erstrecken sich auf die drei Teilprobleme:

1. Reaktionsprodukte und Folgereaktionen bei der Photolyse,

2. den zeitlichen Verlauf der Photolyse, vor allem auch in Abhängigkeit von der Fällungsform des AgBr.,

3. die Quantenausbeute.

Als **Reaktionsprodukte** lassen sich bei dem **Äquivalentkörper unter H_2O** nachweisen:

Br-Ionen, H-Ionen, freier Sauerstoff.

Nicht nachgewiesen werden konnte H_2O_2.

Der Sauerstoff wurde mit alkalischer Pyrogallollösung ermittelt. Auf H_2O_2 wurde mit der Titansäurereaktion geprüft.

Betreffs der Br- und H-Ionen ergab sich, daß ein Br-Ion einem H-Ion entspricht. Um dieses Resultat zu erhalten, mußte die Adsorptionsisotherme des AgBr für H-Ionen gemessen werden: Das Bromsilber wurde mit verschiedenen bekannten Konzentrationen von HBr-Lösungen in Berührung gebracht, darauf abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wurde der nicht adsorbierte HBr zurücktitriert. Abb. 84 enthält die Adsorptionsisotherme mit den beiden Kurven, aus denen sie sich ergibt.

In Tabelle 81 sind die titrierten Br-Ionen (Spalte 5) den gebildeten (titrierten + adsorbierten) H-Ionen (Spalte 4) gegenübergestellt. Wie ersichtlich, entspricht innerhalb der Fehlergrenzen jedem Br-Ion ein H-Ion.

Tabelle 81. Photolytisch gebildete H-Ionen und Br-Ionen nach Belichtung von AgBr-Äquivalentkörpern unter H_2O als Akseptor.

Belichtungsdauer Min.	H' titriert pro g Schicht g	Gesamte H'-Ionen nach Abb. 84 (gestrichelte Kurve) g	Gebildete H'-Ionen pro qcm	Gebildete Br'-Ionen pro qcm
20	$0{,}25 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ $(3{,}3) \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^{15}$ $(28) \cdot 10^{15}$	$23 \cdot 10^{15}$
35	$0{,}47 \cdot 10^{-6}$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$ $(4{,}4) \cdot 10^{-6}$ $(3{,}7) \cdot 10^{-6}$	$31 \cdot 10^{15}$ $(37) \cdot 10^{15}$ $(31) \cdot 10^{15}$	$30 \cdot 10^{15}$
60	$0{,}76 \cdot 10^{-6}$	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$ $(4{,}6) \cdot 10^{-6}$	$37 \cdot 10^{15}$ $(40) \cdot 10^{15}$	$38 \cdot 10^{15}$

(Die eingeklammerten Zahlen sind Ergebnisse mit maximalen Fehlern.)

Nach diesen Ergebnissen kann folgendes Schema für die Folgereaktionen bei der Photolyse, eingeleitet durch Reaktion der photolytisch gebildeten Br-Atome mit den Ionen des Wassers, angenommen werden:

$$
\begin{array}{lll}
\text{I} & 1. & Br + OH' + H^{\cdot} = Br' + H^{\cdot} + OH \\
 & 2. & Br + OH = H^{\cdot} + BrO' \\
 & 3. & BrO' + BrO' = 2Br' + O_2 \\
\hline
 & & 2Br + H_2O = 2HBr + {}^1/_2 O_2
\end{array}
$$

Daneben kann eintreten:

$$
\begin{array}{lll}
\text{II} & 1. & (Br + OH' + H^{\cdot} = Br' + OH + H^{\cdot}) \cdot 2 \\
 & 2. & OH + OH = H_2O_2 \\
\hline
 & & 2Br + 2H_2O = 2HBr + H_2O_2
\end{array}
$$

Endlich ist möglich:

$$
H_2O_2 + \underset{\text{aus I}}{BrO'} + H^{\cdot} = HBr + H_2O + O_2
$$

Die intermediäre Bildung von BrO' in I ist auch experimentell gestützt. Wenn nämlich die Photolyse in alkalischer Lösung vorgenommen wird, wo also für die Beständigkeit der BrO'-Ionen gesorgt ist (die Salze der unterbromigen Säure sind bekanntlich bedeutend beständiger als die freie Säure), so gibt nach dem Belichten die Lösung eine deutliche Jodstärkereaktion, die sonst nicht zu beobachten war.

Da bei der Photolyse von AgCl (s. MUTTER [1, 210]) die Entstehung von H_2O_2 nachgewiesen ist, so ist auch hier mit einer intermediären H_2O_2-Bildung zu rechnen. Da aber hier andererseits kein H_2O_2 als Endprodukt nachzuweisen war, muß angenommen werden, daß das H_2O_2 nach Schema II sehr bald verschwindet.

Beim Äquivalentkörper in $NaNO_2$-Lösung als Akseptor wurden nachgewiesen:

Br-Ionen, H-Ionen, kein freier Sauerstoff.

Das bei der Photolyse entstehende Br-Atom kann sowohl mit OH'-Ionen, die durch Hydrolyse des $NaNO_2$ entstehen, oder mit NO_2'-Ionen reagieren. Da jedoch die Konzentration der NO_2'-Ionen sehr viel höher ist, als die der OH-Ionen, so wird vornehmlich Reaktion 1 des folgenden Schemas zwischen Br und NO_2' eintreten. Da weiter die NO_2'-Ionenkonzentration auch sehr viel größer ist als die OH-Ionenkonzentration im Wasser, so ist die größere Akzeptorwirkung des Nitrits dem H_2O gegenüber, wie sie in den verschieden großen Quantenausbeuten (s. S. 124 u. Tabelle 83 a, Spalte 2) zum Ausdruck kommt, erklärlich.

Als Reaktionsschema nimmt MUTTER an:

$$
\begin{array}{ll}
1. & (Br + NO_2' = Br' + NO_2) \cdot 2 \\
2. & 2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3 \\
\hline
 & 2Br + NO_2' + H_2O = 2HBr + NO_3'
\end{array}
$$

Für den Silberkörper läßt sich bisher ein experimentell begründetes Schema kaum aufstellen.

Der zeitliche Verlauf der Photolyse der drei verschiedenen lichtempfindlichen Systeme:

1. Äquivalentkörper in NO_3',
2. Äquivalentkörper in H_2O,
3. Silberkörper ist in Abb. 85 wiedergegeben.

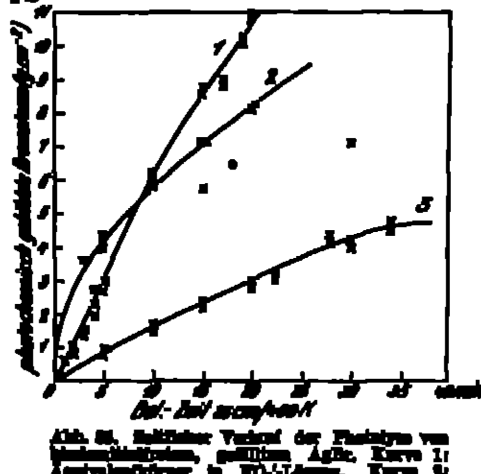


Abb. 85. Zeitlicher Verlauf der Photolyse von bindemittelfreiem, gefälltem AgBr. Kurve 1: Äquivalentkörper in NO_3'-Lösung. Kurve 2: Silberkörper. Kurve 3: Äquivalentkörper. (Vgl. Tabelle 82.)

Die Kurve für den Äquivalentkörper in H_2O ist aus Versuchsdaten von Fällungen, die zum Teil mit Br'-Überschuß, zum Teil mit Ag'-Überschuß hergestellt waren (vgl. Herstellung der Fällungen, S. 124), gewonnen. Tabelle 82 enthält die näheren Angaben.

Die Ergebnisse der Tabelle 82 zeigen, daß sich beide Äquivalentkörper vollkommen gleich verhalten.

Tabelle 82. Zeitlicher Verlauf der Photolyse des Äquivalentkörpers (vgl. S. 124) in H_2O. Belichtung: Nitralampe 400 HK., 25 cm Abstand.

Überschuß beim Fällen (vgl. S. 124)	Belichtungsdauer Min.	[illegible] g Br. $cm^{-2} \cdot 10^{-6}$	Überschuß beim Fällen	Belichtungsdauer Min.	[illegible] g Br. $cm^{-2} \cdot 10^{-6}$
Br'	0	—	Br'	25	4,2
Ag'		—	Ag'		4,4
Br'	5	0,88	Br'	30	4,0
Ag'		0,99	Ag'		4,3
Br'	10	1,7	Br'	34	5,0
Ag'		1,5	Ag'		4,8
Br'	15	2,2	Br'	50	4,5
Ag'		2,4	Ag'		5,1
Br'	20	2,8	Br'	60	4,9
Ag'		3,0	Ag'		5,2
Br'	22	3,0			
Ag'		3,3			

Wie bereits bei Kieser (vgl. Abb. 80) erwähnt wurde, verhalten sich die Fällungen der beiden Autoren Kieser und Mutter bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Photolyse, d. h. also in ihrer Lichtempfindlichkeit, wesentlich verschieden. Von Mutter ist daher die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit des bindemittelfreien Bromsilbers von den Konzentrationen der Fällungslösungen, also der KBr- und $AgNO_3$-Lösungen, untersucht worden. Die Fällungsbedingungen wurden folgendermaßen variiert:

1. Fällungstemperatur 20° C. (Abb. 85a.)

a) $AgNO_3$ in KBr gegossen.

KBr-Lösung %:	5	5	40	40	Untersucht als Äquivalentkörper in H_2O und NO_3'.
$AgNO_3$-Lösung %:	5	40	5	40	

b) KBr in $AgNO_3$ gegossen.

KBr-Lösung %:	5	5	40	40	Untersucht als Äquivalentkörper in H_2O und NO_3'.
$AgNO_3$-Lösung %:	5	40	5	40	

2. Fällungstemperatur 80° C. (Abb. 85b.)

a) $AgNO_3$ in KBr gegossen.

KBr-Lösung %:	5	5	5	20	40	40	40	Untersucht als Äquivalentkörper
$AgNO_3$-Lösung %:	5	20	40	20	5	20	40	in H_2O und NO_3'.

b) KBr in $AgNO_3$ gegossen:

KBr-Lösung %:	5	5	20	20	20	40	40	Untersucht als Äquivalentkörper
$AgNO_3$-Lösung %:	5	40	5	20	40	5	40	in H_2O und NO_3'.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 85a und b enthalten.

Die Versuche zeigen, daß die von Kieser und Mutter gefundenen Unterschiede im Verlauf der Photolyse ihrer AgBr-Fällungen tatsächlich auf die verschiedenen Fällungsbedingungen zurückzuführen sind. Weiter ist hervorzuheben,

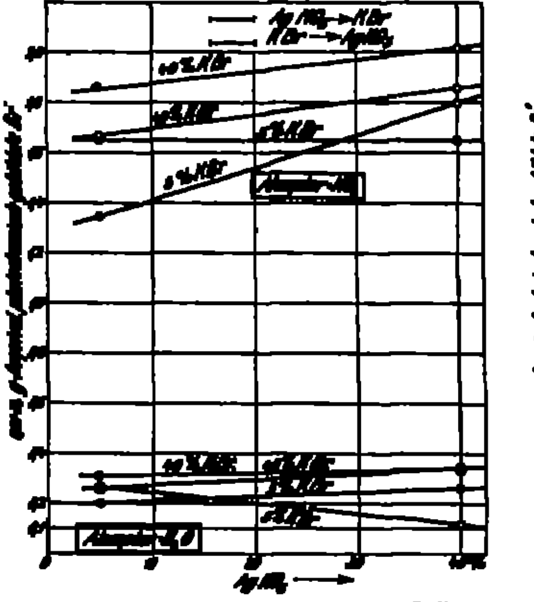


Abb. 85a. Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von AgBr-Fällungen von den Konzentrationen der Fällungsflüssigkeiten. Fällungstemperatur: 20° C. — Belichtung: Nitralampe 2000 HK; 30 Min.; 25 cm Abstand. (Längs der Kurven ist die KBr-Konzentration konstant.)

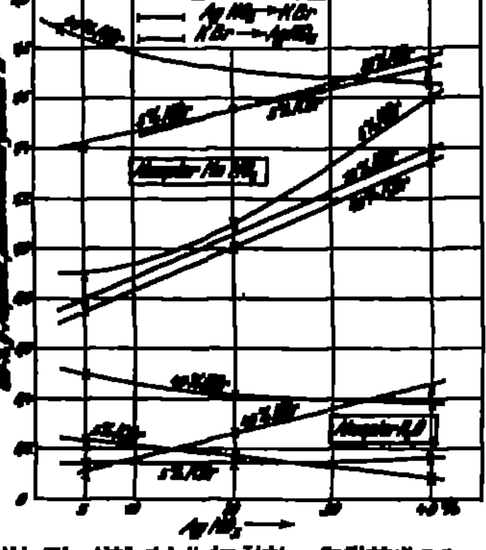


Abb. 85b. Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von AgBr-Fällungen von den Konzentrationen der Fällungslösungen. Fällungstemperatur 80° C. — Belichtung: Nitralampe [illegible] HK., 30 Min., 25 Abstand. (Längs der Kurven ist die KBr-Konzentration konstant.)

daß bei den bei 80° C hergestellten Fällungen die Empfindlichkeit des Nitritkörpers sich umgekehrt verändert wie die des Äquivalentkörpers in H_2O (Abb. 85b). Die Wirkung des Nitrits ist bei den 20°-C-Fällungen wesentlich stärker als bei den 80°-Fällungen.

Erklärungen für diese Unterschiede sind bisher nicht gegeben worden. Verschiedene Korngrößen konnten nicht festgestellt werden. Mutter erwähnt noch, daß gewisse Fällungen eine körnige, harte Struktur haben, während andere weicher und voluminöser sind. Das harte, körnige ist durchweg weniger lichtempfindlich als das weiche AgBr.

Zur Bestimmung der **Quantenausbeute** ist die Kenntnis der Absorption des AgBr notwendig. Messungen an (praktisch) unbelichtetem AgBr sind bereits in Nr. 32, S. 89, Tabelle 68 mitgeteilt. Die Veränderung der Absorption, die sich bei den Systemen von Mutter durch die Silberausscheidung im Verlauf der Photolyse ergeben, zeigt Abb. 86.

Die Quantenausbeuten sind, wie von KIESER (S. 123), auch hier einmal mit Einsatz der Anfangsabsorption (50%), und weiter mit Einsatz der mittleren Absorption entsprechend Abb. 86 berechnet.

Die Resultate sind in Tabelle 83a und b zusammengestellt.

Tabelle 83a. Messung der Quantenausbeute an bindemittelfrei gefälltem AgBr bei Einsatz einer (Anfangs)-Absorption von 50%. $\lambda = 436\ \mu\mu$.

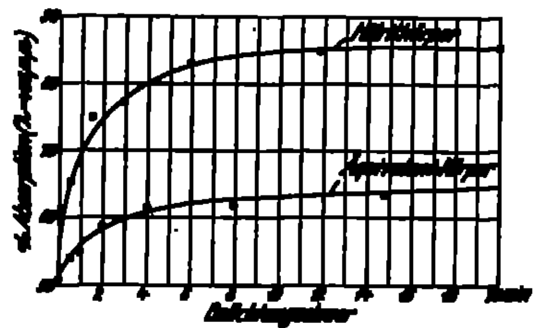
Eingestrahlte $h\nu$	In H_2O. 5% $AgNO_3$ in 5% KBr	In NO_2'. 5% $AgNO_3$ in 5% KBr	In NO_2'. 25% in 5% KBr	In NO_2'. 40% in 5% $AgNO_3$	Silberkeime. 40% Absorption
$0{,}5 \cdot 10^{17}$	0,16	0,60	0,92	1,20	1,20
$1{,}0 \cdot 10^{17}$	0,16	0,56	0,92	1,20	0,92
$2{,}0 \cdot 10^{17}$	0,15	0,55	0,90	1,12	0,76
$3{,}0 \cdot 10^{17}$	0,14	0,53	0,80	—	0,50

Tabelle 83b. Messung der Quantenausbeute an bindemittelfrei gefälltem AgBr bei Einsatz der jeweiligen (mittleren) Absorption. $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Eingestrahlte $h\nu$	Mittlere Absorption nach Abb. 86 %	In NO_2'. 5% $AgNO_3$ in 5% KBr	In NO_2'. 25% $AgNO_3$ in 5% KBr	In NO_2'. 40% KBr in 5% $AgNO_3$
$0{,}5 \cdot 10^{17}$	70	0,40	0,71	0,86
$1{,}0 \cdot 10^{17}$	75	0,37	0,61	0,80
$2{,}0 \cdot 10^{17}$	80	0,34	0,60	—
$3{,}0 \cdot 10^{17}$	81	0,32	—	—

Der maximale Fehler bei diesen Untersuchungen wird mit ± 10% veranschlagt.

Die Abnahme der Quantenausbeute, die sich mit steigender Belichtung aus den Zahlen ergibt, ist wie bei den Resultaten von KIESER mit einer Schirmwirkung des ausgeschiedenen Silbers zu erklären. Wie man ferner sieht, liegen die Werte für die Quantenausbeute bei Anwendung eines energischen Akzeptors wie Nitrit um den Wert 1 herum. Sie übersteigen jedenfalls den Wert 1 nicht wesentlich. Aus den im Durchschnitt unter 1 liegenden Werten ist zu schließen, daß in Wahrheit ein Quant ein AgBr-Molekül aufspaltet, und daß die gefundenen Werte (insbesondere die in Wasser gefundenen, Tabelle 83a, Spalte 2) infolge ungenügender Akzeptorwirkung zu tief liegen.



0,5 Min. = $1{,}0 \cdot 10^{17}$ $h\nu$

Abb. 88. Veränderung der Absorption von bindemittelfrei gefälltem AgBr mit zunehmender Belichtung ($\lambda = 436\ \mu\mu$).

Nach beiden Untersuchungsmethoden, sowohl nach der Brombestimmungsmethode als auch bei der Silberbestimmungsmethode, ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Quantenausbeuten.

Faßt man die Resultate der Arbeiten von MUTTER und KIESER zusammen, so kann als sichergestellt gelten, daß ein von bindemittelfrei gefälltem AgBr absorbiertes Quant ($h\nu$, $\lambda = 436\ \mu\mu$) in der Größenordnung 1 AgBr-Molekül in Ag und Br aufspaltet. Wahrscheinlich wird ein AgBr-Molekül aufgespalten. Das photolytisch ausgeschiedene Ag wirkt nicht wesentlich als Sensibilisator, d. h. vergrößert nicht wesentlich die Quantenausbeute.

An Bromsilber-Einkristallplatten haben HILSCH (1) und POHL die Quantenausbeute bei der Photolyse des Bromsilbers mit Hilfe einiger, auf diese Probleme bisher nicht angewandter Methoden gemessen. Die Messungen dieser Autoren sind insofern besonders bemerkenswert, als sie bei Belichtungen, die dem tatsächlichen latenten Bild in den technischen Halogensilbergelatineschichten entsprechen, vorgenommen wurden.

Das Prinzip der Versuchsmethode gründet sich auf die beiden folgenden Hauptpunkte:

1. Es wird eine genügend dicke Schicht bestrahlt, um die Absorption der Veränderungen bzw. Verfärbungen, welche durch die Photolyse entstehen, optisch meßbar zu machen.

2. Aus der gemessenen Absorption der photolytisch gebildeten Verfärbung der Schicht kann die Zahl der Zentren, durch welche die Verfärbung hervorgerufen wird, auf Grund der Dispersionstheorie berechnet werden.

Abb. 87. Kurve 1: Absorption eingestrahlten Lichtes in Funktion der Wellenlänge bei Bestrahlung einer ca. 1 mm dicken AgBr-Kristallplatte. — Kurve 2: Absorption der in der AgBr-Kristallplatte durch die Belichtung entstandenen Verfärbung (Ag-Atome) mit Absorptionsmaximum bei 690 $\mu\mu$.

Unter diesen Voraussetzungen gelang es den genannten Autoren, an 1—2 mm dicken Einkristallplatten von AgCl[1] und AgBr bei Konzentrationen von Farbzentren bzw. Ag-Atomen, die dem normalen latenten Bild entsprechen, zunächst die Absorption des latenten Bildes mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers[2] (Photozelle) zu messen.

Abb. 87 stellt die spektrale Absorptionskurve des latenten Bildes in einer 1 mm dicken AgBr-Einkristallplatte dar, zugleich mit dem ebenfalls lichtelektrisch gemessenen Absorptionsspektrum des Kristalls (s. FESEFELDT [1] und GYULAI). Man erkennt, daß die Absorption der Verfärbung, die dem latenten Bild entspricht, ein Maximum bei 690 $\mu\mu$ aufweist. Dieses Absorptionsspektrum wurde in seiner spektralen Lage unabhängig von der Wellenlänge des primär absorbierten Lichtes gefunden. Die Belichtung, welche das in Abb. 87 ausgemessene Absorptionsspektrum hervorgerufen hat, entspricht einer Konzentration von Farbzentren bzw. Ag-Atomen : AgBr-Molekülen $= 1 : 9 \cdot 10^6$.

Diese Konzentration wäre in einer AgBr-Schichtdicke, die normalem AgBr-Gehalt einer Gelatineschicht entsprechen würde (ca. 2,5 μ), nicht nachzuweisen. Erst in der 400mal dickeren Schicht ließ sie sich mit den aus Abb. 87 ersichtlichen Absorptionskonstanten ermitteln. Die Konzentration der Farbzentren bzw. Ag-Atome ist dem maximalen Absorptionskoeffizienten bei 690 $\mu\mu$ proportional. Es entspricht $K = 0{,}1 \cdot \text{mm}^{-1}$ einer Konzentration von $3{,}5 \cdot 10^9$.

Die Zahl der Farbzentren bzw. Ag-Atome läßt sich mit Hilfe einer Formel, die SMAKULA (1, 2) auf Grund der Dispersionstheorie abgeleitet hat, berechnen. Nach SMAKULA besteht zwischen der Farbzentrenzahl und der durch sie hervorgerufenen Absorption folgende Beziehung:

$$N = \ln \frac{J_0}{J} \cdot \frac{9 \cdot F \cdot c \cdot n_0 \cdot m \cdot \varepsilon}{(n_0^2 + 2)^2 \cdot e^2} \sqrt{\frac{(\omega_1 - \omega)^2 (2\omega_1 - \omega)^2}{(2\omega_1 - \omega)(2\omega - 2\omega_1)}} .$$

[1] Siehe Kapitel III, A, a, Nr. 105, S. 262.

[2] Näheres betr. Versuchsanordnung s. bei R. POHL (1).

Hierin bedeuten:

N die Zahl der Färbungszentren, in unserem Fall die Zahl der Ag-Atome.

J_0 das auffallende Licht (abzüglich Reflexion) } im Absorptionsmaximum.
J das durchgelassene Licht

F die bestrahlte Fläche.

c die Lichtgeschwindigkeit; n_0 den Brechungsindex für λ der maximalen Absorption.

m die Masse des Elektrons; e der Ladung des Elektrons.

$\omega_0 = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda_0}$ (λ_0 die Wellenlänge an der Stelle der maximalen Absorption).

$\omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda}$ [λ die Wellenlänge, bei der die Absorption $= \frac{1}{2}$ maximale Absorption; $(\lambda > \lambda_0)$].

ε die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

In Abb. 88 ist die Kurve für die Quantenausbeute, gemessen in einer 1,8 mm dicken AgBr-Einkristallplatte ($F = 0{,}225$ qcm) wiedergegeben. Belichtet wurde mit einer Intensität von $2 \cdot 10^{13}\ h\nu \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek.}^{-1}$, $\lambda = 475\ \mu\mu$. Bei dieser Wellenlänge werden 16% des auffallenden Lichtes reflektiert und 10% durchgelassen, bzw. 74% absorbiert. Die Strahlen durchsetzen also die ganze Kristalldicke, was für eine Durchfärbung der ganzen Kristalldicke bzw. zur Erzielung einigermaßen gleichmäßiger Konzentration der Zentren über die ganze Schichtdicke von Wichtigkeit ist.

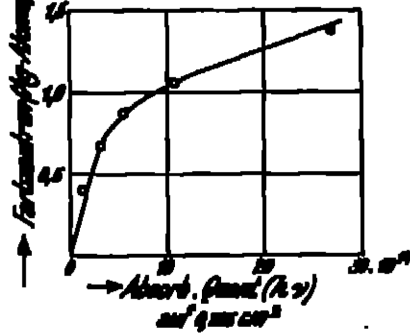


Abb. 88. Anzahl photolytisch gebildeter Farbzentren (Ag-Atome) in Abhängigkeit von der Zahl absorbierter Lichtquanten ($\lambda = 475\ \mu\mu$) bei Bestrahlung einer 1,8 mm dicken AgBr-Einkristallplatte (0,225 qcm).

Die Zahl der absorbierten Quanten je Quadratzentimeter war also zu Beginn der Messungen (Abb. 88) von der Größenordnung 10^{14}. Nun entsprechen die 1,6 mg AgBr, die im Quadratzentimeter einer normalen Handelsplatte enthalten sind, einer Schichtdicke von $2{,}5\ \mu$ AgBr (kristallin) oder $5 \cdot 10^{18}$ AgBr-Molekülen je Quadratzentimeter. Die verwandte Kristallplatte von 1,8 mm war also 700 mal dicker als die einer technischen Schicht, hatte mithin ca. $3{,}5 \cdot 10^{21}$ AgBr-Moleküle je Quadratzentimeter. Es kamen daher

auf 1 absorbiertes $h\nu$ ca. $4 \cdot 10^7$ AgBr-Moleküle.

Aus der Tabelle 106, S. 178, ergibt sich aber, daß

$3 \cdot 10^{11}$ absorbierte $h\nu_{436\,\mu\mu}$ auf $5 \cdot 10^{18}$ AgBr-Moleküle

also 1 absorbiertes $h\nu$ auf $2 \cdot 10^7$ AgBr-Moleküle

einer entwickelten Dichte von *1,5* bei einer hochempfindlichen technischen Platte (5 Minuten Entwicklungsdauer) entsprechen. Wie ersichtlich, fanden also die in Abb. 88 dargestellten Messungen im Belichtungsgebiet des normalen latenten Bildes statt.

Die Quantenausbeute im anfänglichen, geradlinig ansteigenden Ast der Abb. 88 ergibt sich zu 0,33, in Übereinstimmung mit den oben besprochenen Resultaten von Mutter und Kieser.

42. Die Bestimmung des photolytisch gebildeten Silbers in Bromsilbergelatineschichten. Es sind nunmehr die Resultate, welche über die Beziehung zwischen der Masse des latenten Bildes und der absorbierten Energie bei **Bromsilbergelatineschichten** gewonnen wurden, zusammenzufassen. Nach den

Ergebnissen am bindemittelfreien Bromsilber sollte man ebenfalls eine Quantenausbeute in der Größenordnung von 1 erwarten, denn die Versuchsbedingungen sind nicht wesentlich verschieden. Voraussetzung ist offenbar nur, daß erstens die Gelatine die notwendige Akzeptorwirkung hat, und daß zweitens die Absorption entsprechend der Eigenschaften der Bromsilbergelatineschicht als disperses Medium richtig eingesetzt wird.

Die Messungen der Absorption an Bromsilbergelatineschichten sind bereits in Nr. 34 dieses Kapitels besprochen worden (S. 96).

Betreffs der Akzeptorwirkung der Gelatine ist hervorzuheben, daß diese nur in geringem Umfang einzutreten braucht. Für die Photolyse der Bromsilbergelatineschichten ist natürlich vor allem die Quantenausbeute bei sehr geringen Belichtungen, entsprechend den in der praktischen Photographie vorkommenden entwickelten Schwärzungen von Wichtigkeit und Interesse. Wenn nun auch hier relativ zu den entsprechenden Belichtungen im normalen Teil der Schwärzungskurve die Belichtungen wesentlich erhöht werden müssen, damit die photolytisch gebildeten Ag-Mengen mit den heutigen, analytischen Methoden quantitativ erfaßt werden können, so sind doch im oberen Gebiet und im Solarisationsgebiet der Schwärzungskurve, wo die quantitativen Messungen einsetzen, die photolytisch gebildeten Brommengen in bezug auf die Absorption durch die Gelatine noch derartig gering, daß man wohl eine ziemlich restlose Bindung durch die Gelatine voraussetzen kann.

In ihren Untersuchungen über die Quantenausbeute an Trockenplatten, der auch bereits die Absorptionsmessungen an Trockenplattenschichten in Nr. 34, S. 96 entnommen sind, bedienten sich EGGERT (*11*) und NODDACK zur Bestimmung des photolytisch gebildeten Silbers der Titrationsmethode von VOLHARD.

Die belichteten Platten wurden zur Entfernung des unzersetzten Bromsilbers mit Natriumthiosulfat fixiert. Wie schon LUMIÈRE (*19*) und SEYEWETZ erkannten, wird hierbei mehr oder weniger entsprechend den zum Fixieren angewandten Thiosulfatkonzentrationen metallisches Silber gelöst. Da hierdurch die Resultate der Untersuchung beeinflußt werden konnten, wurden die Silberverluste bei der Fixierung in Abhängigkeit von verschiedenen Bedingungen quantitativ verfolgt. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

Eine Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt wurde in aufgeschmolzene Gelatinelösung gebracht, mit Metol reduziert und das entstehende Silbergel auf Glasplatten gegossen. Diese Platten wurden der Einwirkung von Thiosulfatlösungen ausgesetzt. Nach dieser Behandlung wurde das in der Schicht zurückgebliebene Silber bestimmt. Tabelle 84 enthält die Versuchsdaten.

Tabelle 84. Einwirkung von Thiosulfatlösungen auf kolloidales Silber in Gelatine. — Anfangssilbermenge der Schichten 1,26 mg.

Fixierdauer	Herausgelöste Silbermengen (mg)			
Min.	20 %	10 %	5 %	5 % + 0,2 % Alkali
0	0	0	0	0
10	0,26	0,17	0,06	0,04
20	0,42	0,30	0,09	0,06
40	0,67	0,51	0,26	0,09
60	0,81	0,65	0,36	0,15
90	0,96	0,80	0,46	0,20
120	1,04	0,87	0,52	0,26

Kolloidales Silber wird also ziemlich stark von Thiosulfat angegriffen bzw. gelöst. Die Lösung des Silbers entspricht kinetisch betrachtet annähernd dem Verlauf einer monomolekularen Reaktion.

Für die Fixage im Verlauf der Untersuchung wurden folgende Bedingungen gewählt:

20 Minuten Fixierdauer in 5% Thiosulfat + 0,2% Alkali.

Hierbei ist nach Tabelle 84 ein Silberverlust von ca. 5% zu erwarten, der vernachlässigt werden konnte.

Nach der Fixierung wurden die belichteten Schichten, in denen das photolytisch gebildete Silber bestimmt werden sollte, sorgfältig gewaschen. Dieses Wässern muß bis zum völligen Verschwinden des Thiosulfats in der Schicht geschehen, andernfalls die Analysenresultate durch Silber von in der Gelatine verbliebenem Silberthiosulfat gefälscht werden.

Die ausgewaschenen, gequollenen, von den Glasplatten abgeschabten Gelatineschichten wurden in Glasschalen unter Zusatz von 5 ccm NaOH 10proz. unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft. Die Gelatine wird hierdurch zerstört und das Silber koaguliert, so daß es filtrierbar wird. Das Filter mit dem Silber wurde im Platintiegel verascht, das Silber zu $AgNO_3$ gelöst und nach Volhard mit n/1000 NH_4CNS-Lösung titriert. Das Flüssigkeitsvolumen bei der Titration war 30 ccm, die außer dem $AgNO_3$ noch 3 Tropfen „absolut halogenfreie HNO_3" und 1 Tropfen gesättigte Eisenalaunlösung enthält. Da 1 Tropfen der n/1000 NH_4CNS-Lösung noch deutlich erkennbaren Umschlag zeigte, war die Genauigkeit der Methode $5 \cdot 10^{-5}$ mg Ag.

Als Titrationsgefäß diente ein Porzellantiegel mit vertikaler Zwischenwand, dessen Hälften ungefähr zu gleichen Teilen mit der zu titrierenden Flüssigkeit gefüllt waren, und der die Rolle eines einfachen Photometers spielte.

Es wurden auf Spiegelglas gegossene Schichten einer hochempfindlichen und einer unempfindlichen (photomechanischen) Emulsion zu den Untersuchungen verwandt. Für einen Versuch wurden immer 400 qcm Schicht belichtet und analysiert.

Belichtet wurde mit monochromatischem Licht der Hg-Lampe. Bezüglich der Absorptionswerte und ihrer Messung sei auf S. 100, Tabelle 71 verwiesen.

Tabellen 85—87 enthalten die Ergebnisse für die Quantenausbeuten in den Bromsilbergelatineschichten:

Tabelle 85.
Quantenausbeute in Bromsilbergelatineschichten für $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Hochempfindliche Schicht (Agfa-„Spezial") Absorption = [illegible] %					Unempfindliche Schicht (Agfa-„Reproduktion") Absorption = 11 %				
Anzahl $h\nu$ eingestrahlt cm^{-2}	mg Ag titriert pro 400 qcm	Anzahl Ag-Atome titriert cm^{-2}	Anzahl $h\nu$ absorbiert cm^{-2}	Quantenausbeute φ	Anzahl $h\nu$ eingestrahlt cm^{-2}	mg Ag titriert pro 400 qcm	Anzahl Ag-Atome titriert cm^{-2}	Anzahl $h\nu$ absorbiert cm^{-2}	Quantenausbeute φ
$0,55 \cdot 10^{16}$	0,08	$0,11 \cdot 10^{16}$	$0,12 \cdot 10^{16}$	0,92	$0,76 \cdot 10^{16}$	0,06	$0,08 \cdot 10^{16}$	$0,08 \cdot 10^{16}$	1,00
$0,91 \cdot 10^{16}$	0,15	$0,21 \cdot 10^{16}$	$0,20 \cdot 10^{16}$	1,05	$1,35 \cdot 10^{16}$	0,09	$0,13 \cdot 10^{16}$	$0,14 \cdot 10^{16}$	0,93
$1,30 \cdot 10^{16}$	0,20	$0,28 \cdot 10^{16}$	$0,29 \cdot 10^{16}$	0,96	$1,60 \cdot 10^{16}$	0,12	$0,17 \cdot 10^{16}$	$0,18 \cdot 10^{16}$	0,95
$1,72 \cdot 10^{16}$	0,27	$0,38 \cdot 10^{16}$	$0,38 \cdot 10^{16}$	1,00	$5,85 \cdot 10^{16}$	0,32	$0,46 \cdot 10^{16}$	$0,64 \cdot 10^{16}$	0,72
$1,80 \cdot 10^{16}$	0,25	$0,36 \cdot 10^{16}$	$0,40 \cdot 10^{16}$	0,90	$18,00 \cdot 10^{16}$	0,51	$0,71 \cdot 10^{16}$	$1,42 \cdot 10^{16}$	0,50
$2,60 \cdot 10^{16}$	0,47	$0,66 \cdot 10^{16}$	$0,79 \cdot 10^{16}$	0,84					
$6,55 \cdot 10^{16}$	0,78	$1,09 \cdot 10^{16}$	$1,44 \cdot 10^{16}$	0,76					
$17,00 \cdot 10^{16}$	1,32	$1,36 \cdot 10^{16}$	$2,74 \cdot 10^{16}$	0,50					

Tabelle 86. Quantenausbeute in der hochempfindlichen Agfa-„Spezial"-Schicht für $\lambda = 405\ \mu\mu$.
Absorption = 21 %.

Anzahl $h\nu$ eingestrahlt cm^{-2}	mg Ag titriert pro 400 qcm	Anzahl Ag-Atome titriert cm^{-2}	Anzahl $h\nu$ absorbiert cm^{-2}	Quantenausbeute φ
$0,82 \cdot 10^{16}$	0,12	$0,17 \cdot 10^{16}$	$0,17 \cdot 10^{16}$	1,00
$1,23 \cdot 10^{16}$	0,14	$0,20 \cdot 10^{16}$	$0,26 \cdot 10^{16}$	0,77
$1,66 \cdot 10^{16}$	0,23	$0,32 \cdot 10^{16}$	$0,35 \cdot 10^{16}$	0,92
$3,40 \cdot 10^{16}$	0,47	$0,66 \cdot 10^{16}$	$0,71 \cdot 10^{16}$	0,93

Tabelle 87.
Quantenausbeute in Bromsilbergelatineschichten für $\lambda = 365\ m\mu$.

Hochempfindliche Schicht (Agfa-„Spezial") Absorption = 19 %					Unempfindliche Schicht (Agfa-„Reproduktion") Absorption = 10 %				
Anzahl $h\nu$ eingestrahlt cm^{-2}	mg Ag fixiert pro 400 qcm	Anzahl Ag-Atome fixiert cm^{-2}	Anzahl $h\nu$ absorbiert cm^{-2}	Quantenausbeute φ	Anzahl $h\nu$ eingestrahlt cm^{-2}	mg Ag fixiert pro 400 qcm	Anzahl Ag-Atome fixiert cm^{-2}	Anzahl $h\nu$ absorbiert cm^{-2}	Quantenausbeute φ
$0{,}98 \cdot 10^{16}$	0,14	$0{,}20 \cdot 10^{16}$	$0{,}19 \cdot 10^{16}$	1,05	$1{,}34 \cdot 10^{16}$	0,09	$0{,}13 \cdot 10^{16}$	$0{,}13 \cdot 10^{16}$	1,00
$1{,}40 \cdot 10^{16}$	0,18	$0{,}25 \cdot 10^{16}$	$0{,}27 \cdot 10^{16}$	0,93	$1{,}90 \cdot 10^{16}$	0,12	$0{,}17 \cdot 10^{16}$	$0{,}19 \cdot 10^{16}$	0,90
$2{,}11 \cdot 10^{16}$	0,29	$0{,}41 \cdot 10^{16}$	$0{,}40 \cdot 10^{16}$	1,03	$2{,}50 \cdot 10^{16}$	0,16	$0{,}22 \cdot 10^{16}$	$0{,}25 \cdot 10^{16}$	0,88
$3{,}40 \cdot 10^{16}$	0,38	$0{,}53 \cdot 10^{16}$	$0{,}65 \cdot 10^{16}$	0,82	$3{,}20 \cdot 10^{16}$	0,19	$0{,}27 \cdot 10^{16}$	$0{,}32 \cdot 10^{16}$	0,85
$4{,}63 \cdot 10^{16}$	0,43	$0{,}60 \cdot 10^{16}$	$0{,}88 \cdot 10^{16}$	0,68	$5{,}20 \cdot 10^{16}$	0,31	$0{,}43 \cdot 10^{16}$	$0{,}52 \cdot 10^{16}$	0,83
$5{,}30 \cdot 10^{16}$	0,55	$0{,}77 \cdot 10^{16}$	$1{,}01 \cdot 10^{16}$	0,76					
$8{,}05 \cdot 10^{16}$	0,72	$1{,}01 \cdot 10^{16}$	$1{,}53 \cdot 10^{16}$	0,66					

Das wichtige und interessante Ergebnis dieser Versuche ist die Tatsache, daß bei zwei in ihrer photographischen Empfindlichkeit (d. h. mit Einbeziehung der Entwicklung) so verschiedenen Emulsionstypen die gleiche Quantenausbeute für den primären photochemischen Prozeß gefunden wird. [Nach Versuchen von SCHEFFERS (*1*), vgl. Tab. 107, S. 179, liegt die Schwelle der „Spezial"-Emulsion bei 10^{-6} Lumensekunden; die von „Reproduktion" bei 10^{-4} Lumensekunden (aufgestrahlt).]

Aus den vorliegenden Zahlen ergibt sich weiter, daß die Quantenausbeute den Wert 1,0 hat, daß also in Bromsilbergelatineemulsionen ein absorbiertes Quant $h\nu$ ein Bromsilbermolekül in Ag + Br aufspaltet.

Voraussetzung für die Gültigkeit des letzten Befundes ist natürlich die Richtigkeit der Absorptionsberechnung nach EGGERT und NODDACK. Die Einwände WEIGERTS gegen diese Berechnung (vgl. auch S. 366) würden das Ergebnis nur insofern unwesentlich verändern, als nicht eine Quantenausbeute von genau 1,0, sondern von der Größenordnung 1 anzunehmen wäre. Der Wert für φ würde auf 0,3—0,5 sinken.

Hervorzuheben ist ferner noch einmal, daß die photolytisch ausgeschiedenen Silbermengen Belichtungen entsprechen, die weit im Solarisationsgebiet liegen. Nach SCHEFFERS (*1*), vgl. Tab. 107, S. 179, beträgt die Belichtung, die dem Solarisationsbeginn der Spezialemulsion entspricht

0,56 aufgestrahlte Lumensekunden bei $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Angenommen die Absorption = 20% (vgl. Tab. 71) und 1 Lumensekunde$_{gr}$ = $2 \cdot 10^{14}\ h\nu$, so ergibt sich: $2 \cdot 10^{13}\ h\nu \cdot cm^{-2}$ absorbiert.

Für die Reproduktionsemulsion fand SCHEFFERS (Tab. 106): 0,28 Lumensekunden bei $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Angenommen: 10% (vgl. Tab. 71) absorbiert, so ergibt sich: $6 \cdot 10^{12}\ h\nu \cdot cm^{-2}$ absorbiert.

Die geringsten Belichtungen in den Versuchen der Tabellen 85—87 betragen ca. $5 \cdot 10^{15}\ h\nu \cdot cm^{-2}$. Das ist also 200mal bzw. 1000mal mehr, als zur Solarisation notwendig ist. Trotzdem sieht man, daß die photolytisch gebildeten Silbermengen zunächst noch ziemlich proportional mit steigender Belichtung anwachsen. Erst bei noch ca. 10mal größeren Belichtungen macht sich im Absinken der φ-Werte eine merkliche Regression der Spaltprodukte Ag + Br zu AgBr bemerkbar. Hier setzt offenbar die Erschöpfung der Akzeptorwirkung der Gelatine ein.

Nach den mitgeteilten Resultaten spricht nichts dagegen, das Ergebnis der Quantenausbeute 1 auch auf das Gebiet der normalen (entwickelten!) Schwärzungskurve, also auf die normalen in der praktischen Photographie vorkommenden Belichtungen, auszudehnen, zumal HILSCH und POHL (s. S. 131) neuerdings an Bromsilberkristallplatten für Belichtungen, die dem latenten Bild entsprechen, ebenfalls eine Quantenausbeute von der Größenordnung 1 gefunden haben.

Quantitative Bestimmungen der Masse des latenten Bildes bis in den normalen Belichtungsteil der Schwärzungskurve sind an sehr unempfindlichen, völlig ungereiften Emulsionen nach Art der LIPPMANN-Emulsion (vgl. hierüber S. 266) sowie an Emulsionen aus peptisiertem Bromsilber (vgl. hierüber S. 267) ausgeführt worden, allerdings ohne Messung der Absorption.

44. Die Bestimmung des photolytisch gebildeten Silbers in sensibilisierten Bromsilbergelatineschichten. Die Titration der Masse des latenten Bildes nach der vorstehend beschriebenen Art von EGGERT und NODDACK ist von LESZYNSKI (*1*) fortgesetzt worden, und zwar für den Spezialfall einer s e n s i b i l i s i e r t e n B r o m s i l b e r g e l a t i n e s c h i c h t. Als Sensibilisator diente E r y t h r o s i n. Belichtet wurde mit gefiltertem Licht einer Nitralampe. Der spektrale Schwerpunkt dieses Lichtes lag nach spektrophotographischen Bestimmungen bei 550 $\mu\mu$. Zu den Versuchen wurden reine AgBr-Emulsionen (ohne AgJ-Gehalt), verwandt, denen vor dem Vergießen Erythrosin zugesetzt worden war.

Bestimmt wurde einerseits die photolytisch gebildete Silbermenge in Abhängigkeit von der eingestrahlten Energie (in Quanten $h\nu$) für blaues (436 $\mu\mu$) und grünes Licht (550 $\mu\mu$), und andererseits die vom Bromsilber adsorbierte Farbstoffmenge.

Die Silberbestimmung geschah analog der oben (S. 133) mitgeteilten Methode von EGGERT und NODDACK.

Die vom AgBr adsorbierte Farbstoffmenge wurde folgendermaßen ermittelt: Die Platten wurden fixiert und die Schicht in der erwärmten Fixierlösung aufgelöst. Die erhaltene klare Lösung wird mit Lösungen von bekanntem Farbstoffgehalt kolorimetriert. — Die gemessenen Farbstoffmengen stellen die gesamte von der Schicht, also von der Gelatine und dem Bromsilber, adsorbierte Menge dar. LESZYNSKI rechnete mit diesen Zahlen, wobei er aber die von der Gelatine adsorbierte Farbstoffmenge mit als Bromsilberadsorption ansah.

TOLLERT (*1*) wiederholte zum Teil die Messungen LESZYNSKIS, wobei die Erythrosinadsorption der Gelatine und des AgBr getrennt bestimmt wurde. Dies geschah, indem nicht wie bei LESZYNSKI die Emulsion durch Zusatz von Erythrosin vor dem Gießen versetzt wurde, sondern indem die reine AgBr-Emulsion auf den Platten durch Baden derselben in der Farbstofflösung angefärbt wurde. Die reine AgBr-Adsorption erhält man sehr einfach auf diesem Wege, wenn

1. eine ausfixierte Platte,

2. eine normale AgBr-Platte in Farbstofflösung gebadet werden und die Farbstoffadsorptionen beider Schichten nach der Methode von LESZYNSKI bestimmt werden. Die ausfixierte Platte ergibt die Gelatineadsorption, die AgBr-Platte die Gesamtadsorption und die Differenz beider Messungen ergibt die reine AgBr-Adsorption.

Die Bestimmungen des photolytisch gebildeten Silbers bei Grünbelichtung der sensibilisierten Schicht sind in Tabelle 88 wiedergegeben. Die Belichtungen liegen, wie bei den Versuchen an unsensibilisierten Emulsionen (Tabellen 85—87), beträchtlich über den praktisch gebräuchlichen Belichtungszeiten, um titrierbare Silbermengen zu erhalten. Die den photolytisch gebildeten Silbermengen entsprechenden entwickelten Schwärzungen würden weit im Solarisationsgebiet der Schwärzungskurve liegen.

Tabelle 88. Vergleich der photolytisch gebildeten Ag-Atome mit der Zahl eingesandter Quanten ($h\nu$), $\lambda = 550\ \mu\mu$, bei einer mit Erythrosin sensibilisierten reinen AgBr-Emulsion.

Quantenzahl aufgesandt cm^{-2}	Ag titriert $g \cdot cm^{-2}$	Zahl der Ag-Atome cm^{-2}	Zahl der aufgesandten Quanten pro gebildetes Ag-Atom	Quantenzahl aufgesandt cm^{-2}	Ag titriert $g \cdot cm^{-2}$	Zahl der Ag-Atome cm^{-2}	Zahl der aufgesandten Quanten pro gebildetes Ag-Atom
$36 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$275 \cdot 10^{13}$	130	$180 \cdot 10^{16}$	$23 \cdot 10^{-7}$	$1265 \cdot 10^{13}$	140
$48 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$275 \cdot 10^{13}$	170	$186 \cdot 10^{16}$	$22 \cdot 10^{-7}$	$1210 \cdot 10^{13}$	150
$54 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$440 \cdot 10^{13}$	120	$210 \cdot 10^{16}$	$24 \cdot 10^{-7}$	$1320 \cdot 10^{13}$	160
$72 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$275 \cdot 10^{13}$	270	$216 \cdot 10^{16}$	$25 \cdot 10^{-7}$	$1395 \cdot 10^{13}$	155
$90 \cdot 10^{16}$	$10 \cdot 10^{-7}$	$550 \cdot 10^{13}$	160	$234 \cdot 10^{16}$	$25 \cdot 10^{-7}$	$1375 \cdot 10^{13}$	170
$96 \cdot 10^{16}$	$10 \cdot 10^{-7}$	$550 \cdot 10^{13}$	170	$234 \cdot 10^{16}$	$20 \cdot 10^{-7}$	$1100 \cdot 10^{13}$	210
$108 \cdot 10^{16}$	$13 \cdot 10^{-7}$	$715 \cdot 10^{13}$	150	$276 \cdot 10^{16}$	$26 \cdot 10^{-7}$	$1430 \cdot 10^{13}$	195
$114 \cdot 10^{16}$	$15 \cdot 10^{-7}$	$825 \cdot 10^{13}$	140	$288 \cdot 10^{16}$	$25 \cdot 10^{-7}$	$1375 \cdot 10^{13}$	210
$114 \cdot 10^{16}$	$10 \cdot 10^{-7}$	$550 \cdot 10^{13}$	210	$360 \cdot 10^{16}$	$29 \cdot 10^{-7}$	$1595 \cdot 10^{13}$	225
$138 \cdot 10^{16}$	$23 \cdot 10^{-7}$	$1265 \cdot 10^{13}$	110	$384 \cdot 10^{16}$	$31 \cdot 10^{-7}$	$1705 \cdot 10^{13}$	225
$150 \cdot 10^{16}$	$21 \cdot 10^{-7}$	$1155 \cdot 10^{13}$	130	$384 \cdot 10^{16}$	$31 \cdot 10^{-7}$	$1710 \cdot 10^{13}$	225
$162 \cdot 10^{16}$	$15 \cdot 10^{-7}$	$825 \cdot 10^{13}$	200	$474 \cdot 10^{16}$	$28 \cdot 10^{-7}$	$1514 \cdot 10^{13}$	310
$174 \cdot 10^{16}$	$18 \cdot 10^{-7}$	$990 \cdot 10^{13}$	180	$492 \cdot 10^{16}$	$27 \cdot 10^{-7}$	$1485 \cdot 10^{13}$	330
$180 \cdot 10^{16}$	$18 \cdot 10^{-7}$	$975 \cdot 10^{13}$	185	$492 \cdot 10^{16}$	$30 \cdot 10^{-7}$	$1650 \cdot 10^{13}$	300

Aus den Werten der Tab. 88 läßt sich folgendes bemerkenswerte Resultat ableiten:

Im Gebiet kurzer Belichtungen wird auf etwa 150 aufgesandte Quanten ein Ag-Atom photolytisch gebildet. Aus Tabelle 73 (S. 107) folgt, daß zur Entwicklung der Dichte 1,0 bei den vorliegenden Versuchsbedingungen (**Grünbelichtung** $\lambda = 550\ \mu\mu$) $3 \cdot 10^{12}$ Quanten (aufgesandt!) notwendig sind. Nimmt man an, daß auch im normalen Gebiet der Schwärzungskurve 150 eingestrahlte $h\nu$ ein Ag-Atom ausscheiden, so sind offenbar zur Entwicklung der Dichte 1 bei **Grünbelichtung**

$$3 \cdot 10^{12} : 150 = 2 \cdot 10^{10} \text{ Ag-Atome}$$

als latentes Bild notwendig.

Andererseits ergibt sich aus Tabelle 72, S. 101, daß bei der gleichen, jedoch in unsensibilisiertem Zustand befindlichen Emulsion $2 \cdot 10^{11}$ eingestrahlte Quanten **blauen Lichtes** ($\lambda = 436\ \mu\mu$) zur Entwicklung einer Dichte 1,0 notwendig sind. Nimmt man für die Emulsion eine aktive Absorption von 20% und Quantenausbeute 1, entsprechend den Messungen von Eggert und Noddack (Tabellen 71 und 85—87), an, so werden also für die entwickelte Schwärzung bei **Blaubelichtung**

$$2 \cdot 10^{11} : 5 = 4 \cdot 10^{10} \text{ Ag-Atome}$$

als latentes Bild benötigt.

Die Massen des latenten Bildes, die bei Blau- und Grünbelichtung eine entwickelte Dichte 1,0 ergeben, sind also zumindestens der Größenordnung nach gleich.

Da man weiter zu dem gleichen Ergebnis gelangt, wenn man die in Tabelle 73 errechnete aktive Grünabsorption des AgBr in Rechnung setzt und annimmt, daß ein grünes Quant, wie ein blaues Quant 1 Ag-Atom latentes Bild erzeugt:

$$\underset{\text{(grün)}}{3 \cdot 10^{12} \cdot 0{,}017} = \underset{\text{(blau)}}{2{,}4 \cdot 10^{11} \cdot 0{,}2} = 5 \cdot 10^{10} \text{ Ag-Atome},$$

so ist offenbar erstens die Richtigkeit der Berechnung dieser aktiven Absorption (insonderheit die Richtigkeit der hierbei gemachten Annahme S. 107 bzw. S. 101), und zweitens die Annahme, **daß ein grünes Quant gleich wie ein blaues Quant 1 Ag-Atom latentes Bild erzeugt**, gestützt (Folgerungen aus diesen Resultaten s. S. 145).

Von den Messungen der adsorbierten Farbstoffmengen seien nur die genaueren Resultate von TOLLERT erwähnt (Tabelle 89).

Tabelle 89a und b. Vergleich der Zahl photolytisch gebildeter Ag-Atome mit der Zahl adsorbierter Farbstoffmoleküle in einer mit Erythrosin sensibilisierten, reinen AgBr-Schicht bei Belichtung mit $\lambda = 550\ \mu\mu$; Zahl der AgBr-Körner je Quadratzentimeter der Platten: $2{,}9 \cdot 10^9$.

Tabelle 89a. | Tabelle 89b.

Erythrosin von der AgBr-Gelatine adsorbiert	Erythrosin von der Gelatine allein adsorbiert	Reine AgBr-Adsorption		Zahl adsorbierter Erythrosin-Moleküle (vom AgBr)		Photolytisch gebildetes Silber (maximal)		Zahl Ag-Atome pro Korn / Zahl vom Korn adsorbierter Erythrosin-Moleküle
$g \cdot cm^{-2}$	$g \cdot cm^{-2}$	$g \cdot cm^{-2}$	%	cm^{-2}	pro Korn	$g \cdot cm^{-2}$	Atome pro Korn	
$5{,}60 \cdot 10^{-7}$	$4{,}90 \cdot 10^{-7}$	$0{,}70 \cdot 10^{-7}$	13	$11 \cdot 10^{14}$	$2{,}86 \cdot 10^4$	$1{,}33 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5 \cdot 10^6$	64
$5{,}60 \cdot 10^{-7}$	$4{,}65 \cdot 10^{-7}$	$0{,}95 \cdot 10^{-7}$	17	Gesamtadsorption (Gelatine + AgBr) $= 1{,}1 \cdot 10^{-6}\ g \cdot cm^{-2}$ Erythrosin $(C_{20}H_6O_5Na_2J_4) = 880$		(Diese Menge wurde bei ca. 10^{14} pro cm^{-2} eingestrahlter Quanten erreicht; sie wuchs nicht wesentlich bei größeren Belichtungen.)		
			15 i. M.					

Tabelle 89a enthält die Daten zur Bestimmung der reinen AgBr-Adsorption. Tabelle 89b enthält die gefundenen Zahlen bei einem Belichtungsversuch.

Pro adsorbiertes Erythrosinmolekül können also 64 Ag-Atome photolytisch gebildet werden (Folgerungen hieraus s. S. 147).

45. *Die Quantenausbeuten und Energieausbeuten bei Bestrahlung von Bromsilbergelatineschichten mit Röntgen- und α-Strahlen.* — Die Quantenausbeuten und Energieausbeuten. — EGGERT (*16, 17* und *18*) und NODDACK haben ihre Untersuchungen über die Masse des latenten Bildes auch auf Röntgenstrahlen und α-Strahlen (s. auch W. NERNST [*1*] und W. NODDACK) ausgedehnt.

In beiden Fällen wurde dieselbe Untersuchungsmethode wie bei sichtbarem Licht angewandt:

Das Silber wurde nach Ausfixieren des Bromsilbers und nach Zerstörung der Gelatine in HNO_3 gelöst und mit n/1000 NH_4CNS nach VOLHARD titriert. Durch Division der gefundenen Ag-Atome durch die Zahl der absorbierten Röntgenquanten bzw. α-Teilchen wurde die Ausbeute je absorbierte Elementarenergie bestimmt.

Tabelle 90. Quantenausbeute bei der Photolyse des Bromsilbers durch Röntgenstrahlen. $\lambda = 0{,}45$ ÅE.

Belichtungsdauer Stunden	Anzahl absorbierter Quanten $h\nu$	Anzahl geb. Ag-Atome cm^{-2}	Quantenausbeute: Atomzahl / Quantenzahl
4	$4 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{15}$	$1{,}5 \cdot 10^3$
6	$8 \cdot 10^{12}$	$11{,}4 \cdot 10^{15}$	$1{,}4 \cdot 10^3$
10	$16 \cdot 10^{12}$	$17{,}0 \cdot 10^{15}$	$1{,}1 \cdot 10^3$

Über die Absorptionsmessungen bzw. -berechnungen bei Bestrahlung der Schichten mit Röntgenstrahlen vgl. Nr. 37 (S. 108).

Als α-Strahler wurde ein Emanationspräparat verwandt, dessen Strahlungsintensität bekannt war.

Für die Quantenausbeute bei der Photolyse des Bromsilbers durch Röntgenstrahlen ergaben sich die Zahlen der Spalte 4 in Tabelle 90.

Es entstehen also je absorbiertes Röntgenquant rund $1 \cdot 10^3$ Silberatome latentes Bild.

Für α-Strahlen ergab sich, daß ein α-Strahl $5 \cdot 10^4$ Silberatome in der Bromsilbergelatineschicht frei macht (s. W. NERNST [*1*] und W. NODDACK).

Die großen Unterschiede in der Ausbeute bei der Photolyse des Bromsilbers, die für die verschiedenen untersuchten Elementarenergien:

Lichtquant, Röntgenquant, α-Strahl

gefunden wurden, sind einleuchtend, wenn man die sehr verschiedenen Größen der einzelnen Elementarenergien in Betracht zieht. Den Versuchsbedingungen von NODDACK entsprechend, kann die Energie eines α-Strahles des Emanationspräparates zu 10% der Energie, die seiner Anfangsgeschwindigkeit entspricht, gesetzt werden. Wird weiter der Energiebetrag eines Lichtquants gleich 1 gesetzt, so ergibt sich (größenordnungsweise) mit den Zahlen aus Abschnitt Nr. 37 (S. 110) die Proportion

$$\text{Lichtquant} : \text{Röntgenquant} : \alpha\text{-Strahl} = 1 : 10^4 : 2 \cdot 10^5 .$$

Dem entsprechen die obenerwähnten Quantenausbeuten von:

$$1 : 10^3 : 5 \cdot 10^4 ,$$

so daß sich als Verhältnis der Energieausbeuten je Elementarenergie, da die Ausbeute je Lichtquant zu 100% gesetzt werden kann, zu:

$$\text{Lichtquant} : \text{Röntgenquant} : \alpha\text{-Strahl} = 100\% : 10\% : 25\%$$

ergibt.

Die Zahl der Bromsilberkörner, auf die sich die Masse des photolytisch gebildeten Silbers von Strahlen mit hoher Elementarenergie verteilt. — Für den Aufbau des latenten Bildes von Strahlen mit hohen Elementarenergien ist die Frage von Wichtigkeit, ob sich die frei werdende Energie an einem Korn oder an mehreren Körnern auswirkt. Wie oben näher ausgeführt wurde, erzeugt ein absorbiertes Röntgenquant ca. 10^3 Ag-Atome, und ein absorbierter α-Strahl ca. $5 \cdot 10^4$ Ag-Atome in den Bromsilberschichten. Es ist also zu entscheiden, ob die 1000 bzw. 50000 Ag-Atome an einem Korn gebildet oder auf mehrere Körner verteilt wird.

Diese Aufgabe läßt sich lösen durch Zählung der entwickelten Körner in einer Schicht, die eine bekannte Zahl Röntgenquanten bzw. α-Strahlen absorbiert hat.

Wie in Kapitel II, C, c, Nr. 86 (S. 278) näher mit Versuchsdaten belegt ist, haben sich aus derartigen Zählungen folgende Resultate ergeben:

1. Je absorbiertes Röntgenquant ($h\nu$) wird 1 Bromsilberkorn entwickelbar (s. J. EGGERT [*16, 17* und *18*] und W. NODDACK).

2. Je absorbiertes α-Teilchen werden 5—15 AgBr-Körner entwickelbar (s. MICHEL [*1*] und KINOSHITA [*1*], sowie auch Nr. 86, S. 279).

Im Falle der α-Strahlen ist das Ergebnis auch ohne Kenntnis der Zahl der absorbierten α-Teilchen zu erhalten, weil sich die Bahn eines schräg in die Schicht einfallenden α-Teilchens in einer geradlinig verlaufenden Kette von entwickelten Körnern deutlich erkennen läßt (s. MICHEL [*1*] sowie auch Abb. 183, S. 281).

Aus diesen Beobachtungen ist also zu schließen, daß **die 1000 Ag-Atome bzw. 50000 Ag-Atome, die bei Absorption eines Röntgenquants bzw. α-Strahls gebildet werden, beim Röntgenquant im Durchschnitt auf 1 Korn und beim α-Strahl auf 5—15 AgBr-Körner verteilt sind. Bei Bestrahlung von AgBr-Gelatineschichten mit α-Strahlen werden demnach an einem Korn im Durchschnitt 6000 Ag-Atome gebildet.**

Größenordnungsweise ähnliche Verhältnisse wie für α-Strahlen dürften für H-Strahlen (mit α-Strahlen aus Paraffin erzeugt) gelten. Auch hier wurden bei mikroskopischer Betrachtung der Schicht und streifend einfallenden H-Strahlen gut ausgebildete geradlinige Punktreihen von entwickelten Körnern beobachtet (vgl. II, C, c, Nr. 86, S. 286).

γ) Die direkte Schwärzung.

Über gewisse Eigenschaften des latenten Bildes, insbesondere über den Verteilungszustand, in dem sich das Silber im Korn ablagert, läßt sich durch makroskopische und mikroskopische Beobachtung der direkten, mit der Photolyse des Bromsilbers bzw. der Bromsilbergelatineschichten verbundenen Schwärzung Aufschluß erhalten.

Die Zersetzung des stark belichteten Bromsilbers ist mit dem unbewaffneten Auge als ein Grauwerden, „Anlaufen" der Schicht (im Gegensatz zur entwickelten Schwärzung auch direkte Schwärzung benannt) erkennbar. Bei mikroskopischer Betrachtung äußert sich das Anlaufen des Bromsilbers sehr verschieden.

Die direkte Schwärzung ist von LORENZ und seinen verschiedenen Mitarbeitern, sowie von SHEPPARD und TRIVELLI eingehend mit Hilfe des modernen Mikroskops und des Ultramikroskops untersucht worden. Die Untersuchungen erstrecken sich sowohl auf bindemittelfreie Kristalle bzw. kristalline Schmelzen als auch auf Bromsilberkörner in Bromsilbergelatineschichten.

46. Direkte Schwärzungen an bindemittelfreien Kristallen und Schmelzen von Bromsilber. LORENZ (*1*) und EITEL stellten zunächst optisch leere AgBr-Schmelzen dar, indem sie geschmolzenes AgBr mit einem salzsäuregashaltigen Chlorstrom reinigten. Im Strahlenkegel des Ultramikroskops erwiesen sich diese Schmelzen bzw. Kristalle von AgBr als vollkommen optisch leer. Bei der intensiven Belichtung durch den Strahlenkegel konnte bald ein starkes Anlaufen der Kristalle, jedoch zunächst noch kein TYNDALL-Kegel beobachtet werden. Sofern sich also irgendwelche Teilchen ausgeschieden hatten, mußten diese noch ultramikroskopisch sein.

Die gleiche Erscheinung des Anlaufens (mit dem Auftreten der gleichen Färbungen der Kristalle, vor allem auch bei Versuchen mit AgCl) kann durch „Nebeln" der Kristalle mit metallischem Silber ohne Lichteinwirkung erzielt werden. Das Nebeln geschah durch Eintragen von metallischem Silber in die Silberhalogenidschmelzen bei 1100° C. Auch hier konnten im Ultramikroskop keine Teilchen ermittelt werden. Offenbar liegt hier also eine gleiche Struktur wie im System der Goldrubingläser, also eine kolloidale Lösung von Silber in AgBr, vor. Damit ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Anlaufen der Kristalle im Licht durch ultramikroskopische Teilchen von photolytisch gebildetem Silber hervorgerufen wird.

Mit den erwähnten optisch leeren Kristallschmelzen stellten LORENZ (*2*) und HIEGE weitere Versuche an. Um eine weitere Beobachtung der Vorgänge im Kristall auch nach dem starken Anlaufen zu ermöglichen, wurde der Beleuchtungskegel des Ultramikroskops direkt auf die Oberfläche des Kristalls eingestellt. Es zeigte sich so, daß an dem Punkt, von dem der Kegel die Oberfläche durchsetzt, zunächst eine sehr starke Verfärbung, dann aber eine große Zahl heller Pünktchen, also sichtbare Teilchen, die sich mit zunehmender Belichtung vergrößern, entstanden.

Eine weitere, sehr wichtige Beobachtung ergab sich, als stark angelaufene, schon mit Spuren von sichtbaren Teilchen versehene Kristalle im Dunkeln der Wärme (5 Stunden bei 350° C) ausgesetzt wurden. Ein Vergleich der Teilchen vor und nach der Erwärmung ergab, daß die Teilchen nach der Erwärmung bedeutend gewachsen waren. Da die gleiche Wärmebehandlung einen optisch leeren, unbelichteten Kristall nicht wahrnehmbar veränderte, muß angenommen werden, daß die sichtbaren Teilchen im stark belichteten Kristall bei der Erwärmung auf Kosten der unsichtbaren Teilchen gewachsen sind, oder

anders ausgedrückt: daß die submikroskopischen Teilchen an den größeren, sichtbaren Teilchen koaguliert sind.

Beobachtungen anderer Art machten TRIVELLI (6) und SHEPPARD an Bromsilberkristallen, die aus ammoniakalischer Lösung gezüchtet waren. In Abb. 89a—d sind Mikrophotogramme solcher Kristalle bei steigender Belichtung dargestellt.

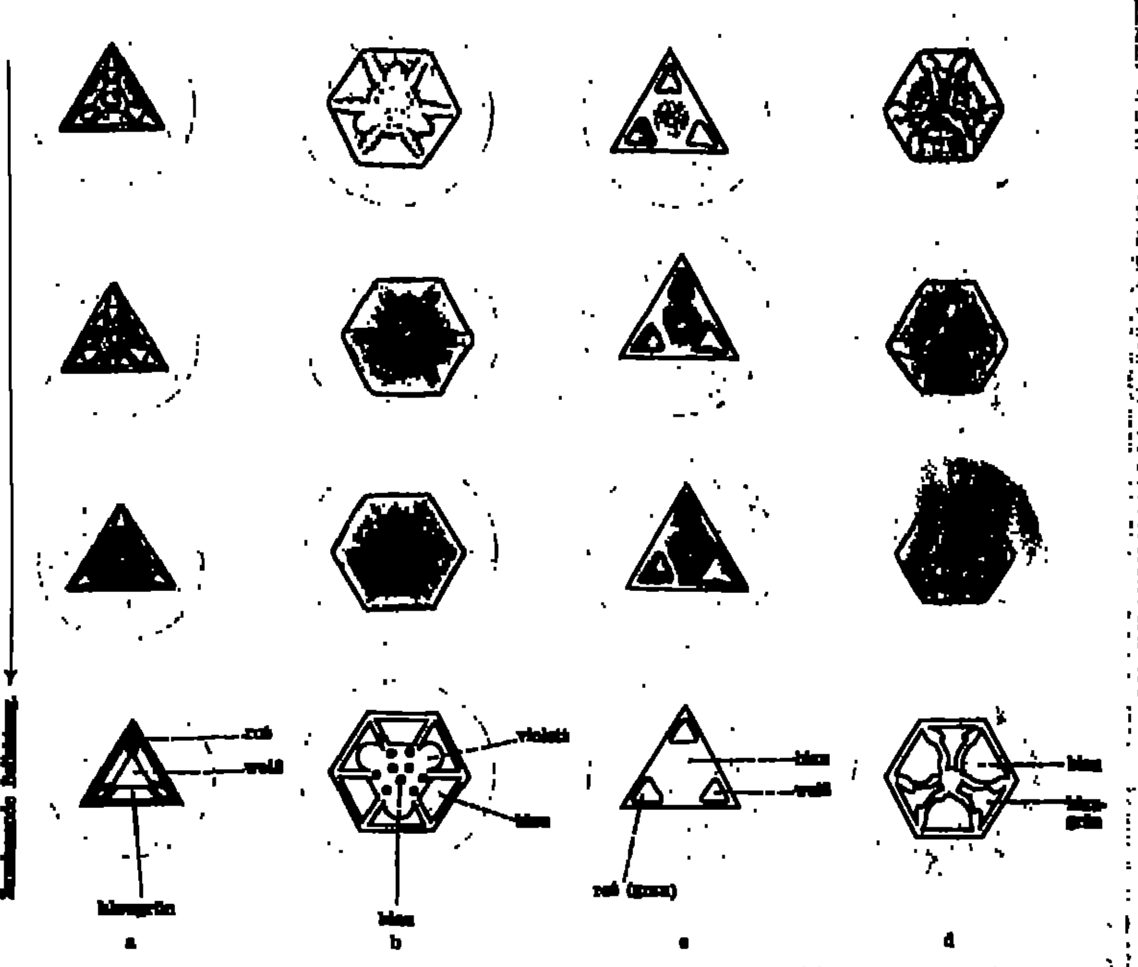


Abb. 89a—d. Direkte Silberausscheidungen (ohne Entwicklung) in Bromsilberkristallen, die aus ammoniakalischer Lösung gewonnen wurden.

Wie man sieht, wird hier das Silber im Gegensatz zu den Emulsionskörnern (wie unten gezeigt wird) längs gewissen bevorzugten Richtungen ausgeschieden, so daß schließlich das ausgeschiedene Silber ein regelmäßiges Muster entsprechend dem Kristallaufbau bildet. Im allgemeinen ergibt sich, daß das Silber an den Wachstumslinien des Kristalls sichtbar wird, während Ecken und Kanten frei von Zersetzungen bleiben. Dabei wird das Silber offenbar in sehr verschieden feinem Verteilungszustand angeordnet, wie die Vielfarbigkeit der zerstörten Stellen zu erkennen gibt. Die Farbe bzw. der Verteilungszustand des ausgeschiedenen Silbers ändert sich mit der Belichtung (vgl. Abb. 89 in senkrechter Rich-

tung). (Betr. Beziehungen zwischen Intensität der direkten Schwärzung und photolytisch gebildetem Silber siehe auch den nächsten Abschnitt 47, Tabelle 90a.)

47. Die direkte Schwärzung an Emulsionskörnern. Anders als in den geschichteten AgBr-Kristallen vollzieht sich die Silberausscheidung in den **Emulsionskörnern**. **Hier erscheinen im Kristall bei starker Belichtung schwarze Punkte** (s. SCHEFFER [1] und M. B. HODGSON [1]) (Abb. 90a und 185b, S. 222).

Über die Art der Verteilung dieser Silberpunkte in den einzelnen Körnern stimmen die Beobachtungen nicht vollkommen überein. Zuerst haben SVEDBERG (2) und TOY (1) nach ihren Beobachtungen angegeben, daß die Silberpunkte über das ganze Korn entsprechend der Wahrscheinlichkeit verteilt wären.

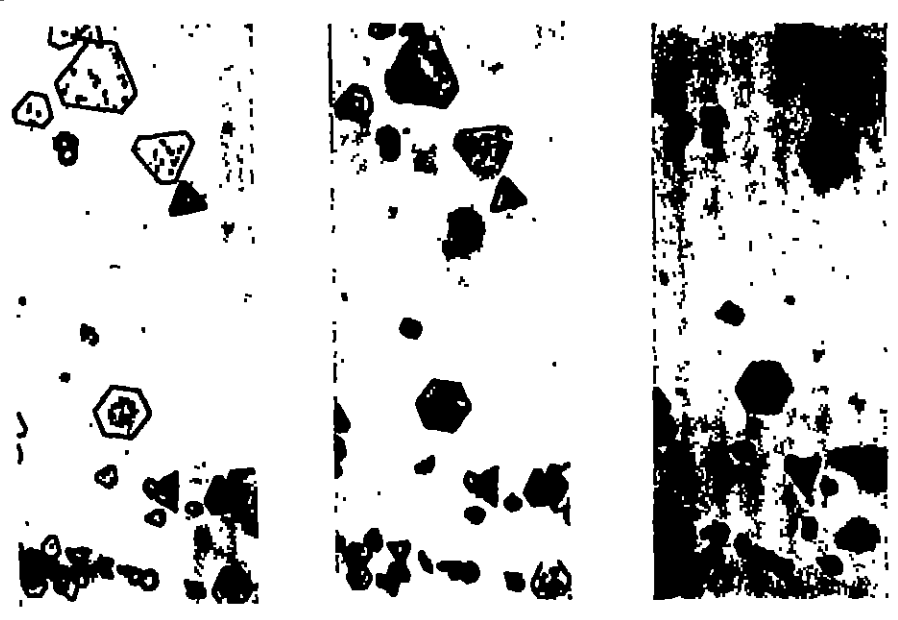


Abb. 90a—c. Verlauf der direkten Schwärzung (d. h. ohne Entwicklung) von Bromsilberkörnern bei steigender Belichtung (Vergr. 2250fach). (Aus [illegible])

Ihre Beobachtungen beziehen sich allerdings zum Teil nicht auf direkt sichtbare Punkte, sondern erst durch Anentwickeln der Körner sichtbar gemachte „Entwicklungsansatzstellen". Später wurde verschiedentlich festgestellt, daß die direkt sichtbaren schwarzen Punkte vornehmlich in den Ecken und Kanten der Körner auftreten. Die Untersuchungen von TRIVELLI (6) und SHEPPARD haben außerdem noch ergeben, daß zwischen drei Kornarten bezüglich der Art der Anordnung des photolysierten Silbers im Korn zu unterscheiden ist:

1. Körner, die sich langsam, nur in einzelnen diskreten Punkten schwärzen;
2. Körner, die sich schnell über ihre ganze Fläche schwärzen;
3. Körner, die sowohl die Eigenschaften der ersten als auch der zweiten Gruppe besitzen.

Die Abb. 90a—c zeigen neben diesen drei Kornarten auch die verschiedentlich beobachtete Erscheinung, daß bei sehr starken Belichtungen die Photolyse des Bromsilbers so weit geht, daß Teile des Korns vom Korn abgesprengt werden und daß am Korn Auswüchse sichtbar werden (vgl. S. 114 [unten]).

TRIVELLI (6) und SHEPPARD haben versucht, die Abhängigkeit der direkten Schwärzung von der Korngröße auf statistischem Wege zu ermitteln. Infolge der verschiedenen, sehr erheblichen Schwierigkeiten, die sich solchen Beobachtungen entgegenstellen, sind die Versuchsergebnisse mit einem gewissen Vorbehalt zu betrachten.

Die erwähnten Schwierigkeiten sind zum Teil von sehr allgemeiner Bedeutung für alle Untersuchungen, bei denen die direkte Schwärzung oder das Anlaufen der Schicht als Maß für die primäre Lichtwirkung benutzt wird: Aus verschiedenen Versuchen hat sich ergeben, daß der Grad der direkten Schwärzung, wie ihn das Auge sieht, bei verschiedenen Emulsionen und auch bei ein und derselben Emulsion, sobald diese durch irgendwelche Zusätze (durch Baden in Lösungen usw.) verändert ist, in keinem eindeutigen Zusammenhang mit dem Grad der Photolyse des Bromsilbers stehen.

ARENS (zitiert bei EGGERT [2, 498]) konnte zeigen, daß von zwei in Natriumnitrit gebadeten Platten mit gleicher Emulsion, die ziemlich stark direkt (ohne Entwicklung!) geschwärzt waren, die eine nach dem Baden in KBr-Lösung und weiterem Belichten stark ausbleichte. Die Silbertitration zeigte jedoch, daß die nunmehr in ihrer (direkten) Schwärzung viel hellere Schicht mehr photolytisch gebildetes Silber enthielt als die andere, stärker geschwärzte.

Weiterhin fand MUTTER (1, 229) bei einem Vergleich der direkten Schwärzungen und der durch das Licht in Freiheit gesetzten Br-Atome an normalen und nitrithaltigem bindemittelfreiem AgBr folgende Zahlen:

Tabelle 90a. Vergleich der direkten Schwärzung mit der Zahl photolytisch gebildeter Br-Atome in bindemittelfreien AgBr-Schichten.

Art der Schicht	Direkte Schwärzung in % Absorption	Eingestrahlte $h\nu$	Titrierte Br-Atome $\cdot$ cm^{-2}	
1. Ohne NO_2'	64	$4{,}0 \cdot 10^{17}$	$2{,}7 \cdot 10^{16}$	Paarweise gleiche Schwärzungen (vgl. Sp. 2)
2. „ NO_2'	60	$6{,}0 \cdot 10^{16}$	$0{,}5 \cdot 10^{16}$	
1. Mit NO_2'	64	$1{,}0 \cdot 10^{18}$	$0{,}3 \cdot 10^{16}$	
2. „ NO_2'	60	$0{,}5 \cdot 10^{18}$	$0{,}1 \cdot 10^{16}$	
1. Ohne NO_2'	63	$2{,}0 \cdot 10^{17}$	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	Paarweise gleiche Br-Mengen
2. „ NO_2'	65	$4{,}5 \cdot 10^{17}$	$3{,}0 \cdot 10^{16}$	
1. Mit NO_2'	77	$0{,}5 \cdot 10^{17}$	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	
2. „ NO_2'	83	$1{,}1 \cdot 10^{17}$	$3{,}0 \cdot 10^{16}$	

Wie aus Tabelle 90a ersichtlich ist, zeigt die nitrithaltige Schicht bei gleicher Photolyse (d. h. gleichen abgespaltenen Br-Mengen) eine größere Schwärzung, als die gewöhnliche (nur wasserhaltige) Schicht. Ebenso ist umgekehrt bei gleicher Schwärzung der Grad der Photolyse in der nitrithaltigen Schicht geringer als der in der gewöhnlichen Schicht.

Schließlich sind noch Versuche von TOLLERT (1, 364) in diesem Zusammenhang zu erwähnen. Dieser verglich die vom Licht primär ausgeschiedenen Silbermengen mit der direkten Schwärzung bei den folgenden drei Versuchsbedingungen:

1. Bromsilbergelatineschicht mit Brillantgrün sensibilisiert. — Unsensibilisierte Schicht. Gleiche Belichtung hinter einem Gelbfilter.

Schichtart	Silbermenge	Direkte Schwärzung
1. Sensibilisierte Schicht . . . 2. Unsensibilisierte Schicht . .	Schicht 1 enthielt 14,8 % mehr als Schicht 2	Schicht 1 wesentlich heller als Schicht 2

2. Wie 1. Statt Brillantgrün wurde Pinakryptolgelb (Desensibilisator) verwendet.

Schichtart	Silbermenge	Direkte Schwärzung
1. Desensibilisierte Schicht . . . 2. Normale Schicht	Schicht 1 65% weniger als Schicht 2	Schicht 1 dunkler als Schicht 2

3. Zwei in Nitrit gebadete Schichten werden im Licht direkt stark geschwärzt. Darauf wird die eine in KBr-Lösung gebadet und weiter stark belichtet, wobei sie ausbleicht. Die Silberbestimmung ergab für die stark angelaufene Schicht 52% weniger als für die ausgebleichte, viel weniger geschwärzte Schicht (vgl. den Versuch von ARENS; s. oben).

Aus allen diesen Versuchen folgt mit großer Deutlichkeit, daß **die direkte Schwärzung niemals als Maß der primären Lichtwirkung, d. h. der Photolyse des Bromsilbers angesehen werden darf.** Die Ursache dieser Erscheinungen ist am einfachsten durch den verschiedenen Verteilungszustand des photolytisch ausgeschiedenen Silbers zu deuten.

Entsprechend den makroskopischen Beobachtungen der direkten Schwärzung wird natürlich auch die mikroskopische Beobachtung der Schwärzung eines einzelnen Bromsilberkorns durch den dargelegten unübersehbaren Zusammenhang zwischen direkter Schwärzung und Grad der Photolyse sehr erschwert werden. Die Unterscheidung von TRIVELLI und SHEPPARD zwischen den drei erwähnten Kornarten: Schwärzung in einzelnen Punkten, allgemeine Schwärzung durch Anlaufen der ganzen Kornoberfläche, Überlagerung beider Erscheinungen, zeigt sichtbar mikroskopisch den oben makroskopisch ermittelten Befund, daß das photolytisch gebildete Silber in sehr verschieden verteiltem Zustand ausgeschieden werden kann.

Abb. 88a—c zeigt auch, wie verschieden schnell die direkte Schwärzung der Körner in einer Emulsion verläuft. Während manche Körner schon vollständig geschwärzt sind, befinden sich andere erst in einem Stadium weit geringerer Schwärzung, und wieder andere sind nur am Rand oder auch überhaupt noch nicht geschwärzt.

Trotz aller dieser Schwierigkeiten gelang es TRIVELLI (6) und SHEPPARD, bei den obenerwähnten statistisch-mikroskopischen Versuchen zu einem ungefähren Resultat zu gelangen, indem sie folgendermaßen verfuhren:

Nach 5 Minuten Belichtung mit dem ungefilterten Licht einer Wolframbandlampe (110 Volt, 18 Ampere) wurden die Körner mit einer Vergrößerung von 2500 linear photographiert. Die Körner wurden dann auf den Mikrophotogrammen

1. ihrer Größe nach klassifiziert,

2. in geschwärzte und ungeschwärzte eingeteilt.



Es ergaben sich Abb. 91 und Tabelle 91.

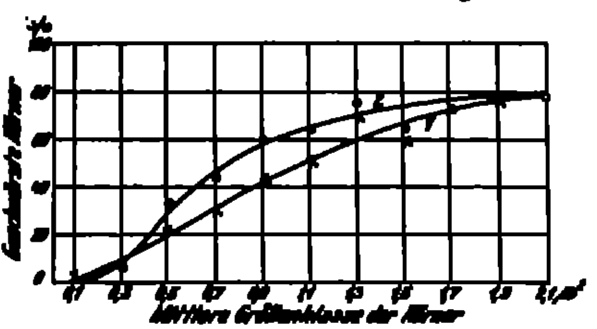


Abb. 91. Abhängigkeit der Zahl der direkt (ohne Entwicklung) geschwärzten Körner einer Emulsion von der Größe der Körner. — Belichtung: 5 Min. volles Licht einer Wolframlampe bei 110 Volt, 18 Amp.
Kurve 1: Schicht mit KNO_2 behandelt.
Kurve 2: Schicht unbehandelt.

Nimmt man an, daß g Schwärzungsanteile über eine Anzahl Körner mit einer Kornoberfläche s nach der Wahrscheinlichkeit verteilt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn (der Größe s) r Schwärzungsanteile erhält:

$$p_r = \frac{(s \cdot g)^r}{r!} e^{-s g},$$

wobei jedes Korn mit einem Schwärzungsanteil zu den geschwärzten Körnern gerechnet wird. Für die Prozente geschwärzter Körner der Größe a folgt dann:

$$p = 100(1 - e^{-s \cdot a})$$

oder

$$s = \lg \frac{100 - \lg(100 - p)}{a}.$$

Daß sich für s tatsächlich ein ziemlich konstanter Wert aus den Beobachtungen ergibt, daß also die Meßergebnisse offenbar durch den Ansatz ungefähr erfaßt werden, zeigen die Zahlen der dritten Spalte in Tabelle 91.

Tabelle 91. **Abhängigkeit der direkt geschwärzten Körner (%) von der Korngröße (μ^2).**

Korngröße (a) μ^2	Direkt geschwärzte Körner %	$s = \lg \frac{100 - \lg(100-p)}{a}$ (s. Text)	Korngröße (a) μ^2	Direkt geschwärzte Körner %	$s = \lg \frac{100 - \lg(100-p)}{a}$ (s. Text)
0,2	5	0,074	1,1	63	0,392
0,5	30	0,444	1,3	69	0,391
0,7	45	0,371	1,5	71	0,360
0,9	57	0,407	2,1	76	0,302

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn (direkt) geschwärzt wird, ist demnach allein eine Funktion der Korngröße. Dieser Befund wird plausibel durch die Vorstellung der quantenhaften Absorption. In diesem Sinne besagt das Resultat: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn von Quanten getroffen wird, ist proportional seiner Größe.

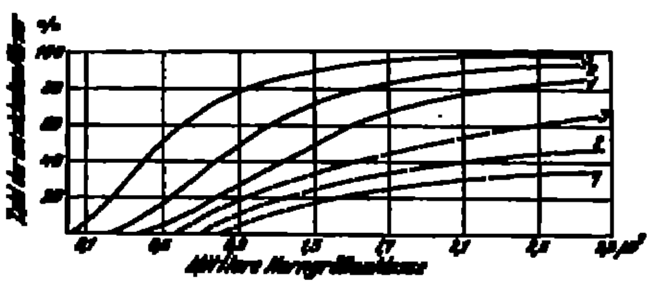


Abb. 92. Wirkung der Wegführung der Reifkeime für die Entwicklung. Zum Vergleich bei der direkten Schwärzung Abb. 91.
——— unbehandelt.
- - - - mit CrO_3 vor dem Entwickeln und Belichten behandelt.
(Kurven 1—5 für verschiedene Belichtungen.)

Die Kurve 1 in Abb. 91 ist von einer mit $KMnO_4$ vorbehandelten Emulsion gewonnen. Wie ersichtlich, ist wohl der Anstieg etwas flacher, doch bei weitem nicht in dem Maße, wie das bei ähnlichen Versuchsbedingungen für entwickelte Körner gilt. Zum Vergleich kann Abb. 92 herangezogen werden.

Durch die Behandlung der Bromsilbergelatineschichten mit $KMnO_4$ oder CrO_3 werden die Reifkeime (Ag_2S- oder Ag-Keime, vgl. Kapitel II, A, b, Nr. 5, S. 19ff.) an der Oberfläche der Körner mehr oder weniger zerstört. Die Vernichtung dieser Keime ist nach den Abb. 91 und 92 offenbar für die direkte Schwärzung der Körner von viel geringerem Einfluß als für die entwickelte Schwärzung (eingehende Deutung s. S. 149).

Die Wirkungsweise der Ag_2S-Reifkeime konnten SHEPPARD (*19*), TRIVELLI und WIGHTMAN durch folgenden Versuch sehr anschaulich direkt sichtbar machen. Sie behandelten grobkörnige, wenig gereifte Bromsilbergelatineschichten mit Allylthioharnstoff, so daß in den Körnern Ag_2S-Punkte sichtbar wurden (vgl. Kapitel II, A, b, Nr. 5, S. 25). Bei starker Belichtung im Mikroskopkondensor zeigte sich nun, daß die Zahl der Punkte in den Kristallen im wesentlichen konstant blieb, und daß diese stark wuchsen. Dagegen zeigten beim Vergleich die Körner unbehandelter Schichten (der gleichen Emulsion) eine sehr viel größere Zahl

von schwarzen Punkten bei mikroskopischer Betrachtung. Offenbar spielen also hier die Ag_2S-Keime die gleiche Rolle, wie die Ag-Keime in den sehr stark belichteten Kristallen bei den Versuchen von Lorenz und Hiege (s. S. 139): sie wirken als Koagulationszentren der photolytisch entstehenden Ag-Atome.

Ganz ähnliche Beobachtungen wie Lorenz und Hiege (vgl. Nr. 46, S. 139) betreffs Koagulation des photolytisch gebildeten Silbers in **Kristallschmelzen**, machte Scheffers (*1*) an Emulsionen, indem er zeigen konnte, daß die Grenze der Sichtbarkeit der direkten Schwärzung in belichteten Emulsionsschichten durch Erwärmen nach geringeren Belichtungen hin verschoben werden kann (vgl. II, C, c, Nr. 85, S. 275).

Nach Scheffers (*1*) (s. S. 273) fällt die Grenze der Sichtbarkeit der direkten Schwärzung ungefähr mit dem Eintritt der Solarisation zusammen.

48. Topographische Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers im Korn. (Sensibilisierte und nicht sensibilisierte Schichten.) Für die Kenntnis der Verteilung der photolytisch gebildeten Ag-Atome zwischen der Oberfläche und dem Innern des Korns sind Versuche von Noddack einerseits und Leszynski andererseits zu erwähnen.

Noddack (zitiert bei Leszynski [*1*, 271]) belichtete zwei Platten gleich stark und badete darauf die eine in $FeCl_3$-Lösung. Durch diese Behandlung der Schicht wird nur das an der Oberfläche der Körner gebildete Ag (praktisch) vollkommen weggelöst.

Die Silbertitration beider Schichten nach dem oben mitgeteilten Verfahren von Eggert und Noddack (s. S. 123) ergab, daß in der gebadeten Schicht $^1/_{40}$—$^1/_{100}$ weniger Silber vorhanden war, als in der unbehandelten Schicht. Daraus folgt, **daß nur etwa 1—2% der Gesamtmenge des photolytisch gebildeten Silbers an der Oberfläche der Körner sitzt.** Die Schwankungen werden durch die verschiedene Größe der Körner bedingt. Da die Lichtabsorption quantenhaft und nach der Wahrscheinlichkeit am Korn erfolgt, so wird auch bei verschieden großen Körnern, wo also das Verhältnis Oberfläche : Inhalt verschieden ist, das Verhältnis des Silbers an der Oberfläche zu dem im Innern des Korns verschieden sein. Die Menge des Oberflächensilbers wird der Menge des im Innern des Korns gebildeten Silbers gegenüber um so größer sein, je kleiner das Korn ist.

Wesentlich überraschender als diese Befunde an unsensibilisierten Emulsionen sind die Versuchsergebnisse Leszynskis (*1*) über **die Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers in den Körnern einer mit Erythrosin sensibilisierten Emulsion bei Grünbelichtung.** Da der Sensibilisator nach der Fertigstellung der Emulsion, also nach der Bildung der AgBr-Körner, zugefügt wurde, muß der adsorbierte Farbstoff sich auf der Oberfläche der Körner befinden. Man sollte also erwarten, da sich in diesem Fall die Absorption des Lichtes nur an der Oberfläche des AgBr-Korns abspielen kann, daß sich also die photolytisch gebildeten Ag-Atome ebenfalls nur an der Oberfläche befinden.

Es kann jedoch an verschiedenen voneinander völlig unabhängigen Versuchen gezeigt werden, daß dies für die Ag-Atome nicht der Fall ist:

Für die (chemische) Entwicklung ist offenbar nur das an der Oberfläche der Körner befindliche latente Bild wirksam. Nun ergab der Vergleich der Massen der latenten Bilder einer normalen Emulsion bei Blaubelichtung und einer sensibilisierten Emulsion bei Grünbelichtung, daß in beiden Fällen die Silbermenge des latenten Bildes, die zur Entwicklung einer gewissen Dichte (0,5 und 1) notwendig ist, der Größenordnung nach gleich ist (vgl. S. 136). In beiden Fällen ist also einerseits die gleiche Menge Oberflächensilber vorhan-

den, und andererseits ist die Gesamtmenge, die bei der normalen, nicht sensibilisierten Emulsion aus Oberflächen- und innerem Silber besteht, auch in beiden Fällen gleich. Es folgt hieraus offenbar, daß auch bei der sensibilisierten Emulsion ein Teil des latenten Silbers sich im Innern der Körner befinden muß, und zwar annähernd der gleiche Teil, wie bei der unsensibilisierten Emulsion.

Der zweite Versuch, der den obigen Schluß bestätigt, gründet sich auf der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren (vgl. Kapitel II, C, b, α, Nr. 66, S. 208). Bei dieser Art der Entwicklung ist im Gegensatz zur chemischen Entwicklung nicht nur das Silber an der Oberfläche, sondern auch das im Innern der Körner für die Entwicklung wirksam.

Von zwei sensibilisierten, normal und gleich belichteten Platten wurde die eine in CrO_3-Lösung gebadet, so daß die Oberflächenkeime des latenten Bildes weggeätzt werden, wie sich auch durch stark verminderte Entwickelbarkeit auf dem Wege der chemischen Entwicklung zeigen ließ. Nach dem Fixieren physikalisch entwickelt, zeigten jedoch beide Platten nahezu gleiche Schwärzungen.

Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn zwei Platten zur Hälfte mit blauem Licht, zur anderen Hälfte mit grünem Licht belichtet und einmal chemisch und einmal physikalisch nach dem Fixieren entwickelt wurden. In beiden Fällen war das Verhältnis der entwickelten Schwärzungen (Blau : Grün) gleich.

Aus allen diesen Versuchen folgt zwingend, daß **die Verteilung des latenten Bildes im Korn bei Blau- und Grünbelichtung annähernd dieselbe ist, obwohl bei der Grünbelichtung die Absorption des Lichtes nur an der Oberfläche des sensibilisierten Korns stattfinden sollte.**

δ) Eine zusammenfassende Darstellung der Vorgänge bei der Photolyse des Ag-Br. — Der Aufbau des latenten Bildes.

Faßt man die im vorliegenden Kapitel dargestellten **Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen über die Photolyse des Bromsilbers zusammen,** so ergeben sich für die Entstehung und für den Aufbau des latenten Bildes in der Bromsilbergelatineschicht folgende Vorstellungen:

Die **Absorption** des Lichtes im Bromsilber erfolgt quantenhaft. Die Bromsilbergelatineschicht ist ein diffuses Medium, welches durchaus individuelle Behandlung bezüglich der Absorptionsmessungen bzw. Absorptionsberechnung verlangt. Die Eigenart der Schicht als diffuses Medium wirkt sich infolge der Reflexion des Lichtes an den einzelnen AgBr-Körnern in einem sehr viel längeren Weg des Lichtes in der Schicht als der eigentlichen Dicke der Schicht entspricht, aus. Durch den langen Lichtweg wird auch die an sich wenig absorbierende Gelatine an der Absorption sehr merklich beteiligt (s. S. 90). Man unterscheidet daher zwischen einer:

aktiven (AgBr-) Absorption und einer Gelatineabsorption.

Die aktive Absorption beträgt bei technischen (nicht sensibilisierten) Schichten 10—20% des einfallenden Lichtes (s. Tabelle 71, S. 100).

Die Absorption kann beeinflußt werden durch adsorbierte Körper. Als solche kommen in Betracht Farbstoffmoleküle (optische Sensibilisatoren) und auch farblose Ionen (Br'-Ionen; Ag-Ionen) (s. Nr. 33, S. 90).

Als **Spaltprodukte** bei der Photolyse des Bromsilbers wurde nach den verschiedensten Methoden bei **starken** Belichtungen sowohl bei bindemittelfreiem (s. Nr. 39—40), als auch bei emulsioniertem AgBr (s. Nr. 41) elementares Silber und Brom nachgewiesen. Anzeichen für die Existenz von Sub-

haloiden konnten aber nicht gefunden werden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch bei geringen Belichtungen, wie sie dem unteren Teil der Schwärzungskurve entsprechen, das vom Licht gebildete latente Bild aus metallischem Silber besteht.

Da die Bromsilberkörner kristallinische Struktur haben (vgl. Kap. II, A, d, S. 38), so ist das photolytisch gebildete Silber in das Kristallgitter eingebaut zu denken. Unter diesem Umständen erscheint es nicht mehr auffallend, daß durch chemische Agenzien, wie verdünnte HNO_3 usw., das Silber des latenten Bildes nicht restlos zerstört wird (s. S. 112).

Der Mechanismus der Photolyse[1] besteht in einem „inneren Photoeffekt“: Das von den Br'-Ionen des AgBr-Gitters absorbierte Quant trennt von dem Bromion ein Elektron ab, und dieses geht auf ein Ag-Ion des Gitters über. Die dabei zu leistende Arbeit wird — infolge der Beeinflussung der herrschenden elektrostatischen Kraftfelder im Gitter — beeinflußt durch adsorbierte Ionen. Auf diese Weise ist die Verschiebung der spektralen Empfindlichkeitsgrenze des AgBr durch adsorbierte Ionen zu erklären: adsorbierte Ag-Ionen z. B. begünstigen den Übertritt des Elektrons vom Bromion zum Ag-Ion, so daß in diesem Falle die spektrale Empfindlichkeitsgrenze sich nach dem Rot hin verschiebt, daß also kleinere Energiequanten bereits eine Photolyse des AgBr herbeiführen können. Absorption und die Möglichkeit der Wirksamkeit eines Quants ($h\nu$) in bezug auf die Photolyse sind hiernach natürlich kausal verknüpft (s. S. 98ff.).

Der Mechanismus der Sensibilisation durch absorbierte Farbstoffmoleküle dürfte bei Berücksichtigung der Versuchsergebnisse am einfachsten folgendermaßen vorzustellen zu sein: Das Farbstoffmolekül absorbiert ein $h\nu$ und gibt dieses an das Molekül, an das es adsorbiert ist (durch Stoß, „Stoß zweiter Art“), weiter, wodurch im Molekül der Übergang des Elektrons bzw. die Aufspaltung in Ag-Atom und Bromatom eintritt. Da jedoch **ein** Farbstoffmolekül die Photolyse von ca. 60 AgBr-Molekülen herbeiführen kann, so muß angenommen werden, daß das Farbstoffmolekül nach Spaltung des AgBr-Moleküls von einem weiteren

[1] In neuester Zeit hat F. Weigert (*5* und *6*) eine neue Theorie, die **Micellartheorie**, des latenten Bildes aufgestellt. Die von ihm gefundene Erscheinung, daß bei Belichtung mit polarisiertem Licht sowohl das direkt photolytisch gebildete Silber in Auskopierschichten, als auch das entwickelte Silber in sehr feinkörnigen Schichten Dichroismus zeigt (also optisch anisotrop ist, d. h. in bestimmten Richtungen geordnet ist) (vgl. auch S. 67 und dieses Handbuch Bd. 2, S. 46), führte ihn zu der Annahme, daß die Elementarteilchen, in denen die Lichtabsorption stattfindet, keine Einzelmoleküle sind, sondern „Micellen“ sind. Diese Micellen sollen aus einer großen Anzahl von Molekülen aller Bestandteile des lichtempfindlichen Systems (Halogensilber, Wasser, Gelatine und Ursilber, zu denen noch Ag_2S und Farbstoffmoleküle treten können) bestehen. Die Lagerung der Moleküle ist so eng, daß sie sich optisch beeinflussen. Die Beziehung der Lagerungsdichte zu den optischen Eigenschaften wird mit „optischer Packungsdichte“ bezeichnet. Die Micellen werden unterteilt in Elementarmicellen. Diese haben die Größe eines Kristallelementargitters. Ein Lichtquant greift nicht an einem Einzelmolekül, sondern an einer größeren Gruppe optisch zusammengehöriger Moleküle innerhalb der Elementarmicelle an. Durch die Bestrahlung tritt innerhalb der Elementarmicellen eine lokale Energieanhäufung auf. Diese energiereichen Elementarmicellen stellen im Verein mit dem photolytisch gebildeten Silber das latente Bild dar. Die Entwicklung ist dann eine Aktivierung der Entwicklermoleküle durch die angehäufte Energie. Jedoch wird die aufgespeicherte Energie erst durch die Ag-Atome für die Aktivierung der Entwicklermoleküle verfügbar gemacht. Die Energieaufspeicherung innerhalb der Micellen kann einen maximalen Wert nicht überschreiten und wird bei zu starker Einstrahlung durch „innere Entwicklung“ zum Teil verbraucht. Die innere Entwicklung besteht in einer Reduktion des Halogensilbers durch die Gelatine unter Mitwirkung der Energieanhäufung. Für eine nachfolgende „äußere Entwicklung“ (d. h. normale Entwicklung) steht dann also, bei zu starker Einstrahlung weniger Energie zur Verfügung, so daß die Solarisation erklärt wäre.

AgBr-Molekül adsorbiert wird. Diese Folgerung steht mit der durch VOLMER[1] und seinen Mitarbeitern (s. M. VOLMER [5] und ESTERMANN sowie M. VOLMER [4] und ADHIKARI) festgestellten Beweglichkeit der Moleküle in Adsorptionsschichten in Einklang (s. S. 137).

Der Vergleich der vom AgBr absorbierten Energie (Quanten $h\nu$) mit der hierdurch gebildeten Masse des latenten Bildes (die Quantenausbeute) ergab für

1. Licht ($\lambda = 436\ \mu\mu$; $405\ \mu\mu$; $365\ \mu\mu$) eine Quantenausbeute von ca. 1 (bei unsensibilisierten Schichten) (s. Nr. 42, S. 120ff. u. Nr. 43, S. 131);

2. Licht ($\lambda = 550\ \mu\mu$) eine Quantenausbeute von ca. 1,0 bei mit Erythrosin sensibilisierten Schichten (s. S. 136);

3. Röntgenstrahlen ($\lambda = 0{,}45$ ÅE.) eine Quantenausbeute von ca. $1 \cdot 10^3$ (s. S. 137);

4. α-Strahlen (Emanationspräparat) eine Ausbeute von $5 \cdot 10^4$ je α-Strahl (s. S. 137).

Die hohe Quantenausbeute bei größeren Elementarenergien ist durch das Freiwerden des großen Energieüberschusses bei der Absorption zu erklären. Während die Energie eines Lichtquants ($h\nu$) ziemlich restlos durch die Arbeit beim Losreißen bzw. Übertragen des Elektrons verbraucht wird, steht bei der Absorption eines Röntgenquants bzw. α-Strahls eine 10000fache bzw. 200000-fache Energie zur Verfügung. Diese wird zum Teil in Wärme umgewandelt, zum Teil zu weiteren Aufspaltungen von AgBr-Molekülen verbraucht. Die der Absorption der Elementarenergie folgende Kette von Aufspaltungen ist durch sehr energiereiche, von Br-Atomen losgetrennte Elektronen hervorgerufen zu denken. Man kann die effektive Ausnutzung für die Photolyse ansetzen zu:

$$\text{Licht} : \text{Röntgenstrahl} : \alpha\text{-Strahl} = 100\% : 10\% : 25\%.$$

Das latente Bild ist infolge der quantenmäßigen Absorption, welche die Affizierung eines Korns zu einem Treffer-Wahrscheinlichkeitsproblem macht, als völlig unregelmäßig über den Raum des Korns verteilt zu denken. Da dies auch bei sensibilisierten Körnern, bei denen der Farbstoff nur an der Oberfläche adsorbiert sein kann und bei denen infolgedessen die Absorption nur an der Oberfläche stattfinden sollte, der Fall ist — wie aus experimentellen Befunden zu schließen ist —, muß das Elektron eines Bromions von der Oberfläche des Korns bis in das Innere des Korns transportiert werden können (S. 145).

Die Beobachtungen bei der direkten Schwärzung zeigen, daß sich das photolytisch gebildete Silber nicht gleichmäßig im Korn, sondern an bevorzugten Stellen abscheidet (S. 140/141).

Bei den bindemittelfreien (nicht gereiften) AgBr-Kristallen können nach TRIVELLI und SHEPPARD die bevorzugten Stellen mit den Wachstumslinien der Kristalle identifiziert werden (Abb. 89, S. 140).

In einem sehr regelmäßig ausgebildeten Kristall mit wenigen Wachstumslinien werden die Atome in wenigen bestimmten Richtungen und infolgedessen in diesen Richtungen um so dichter angeordnet werden. Bei einem sehr unregelmäßig ausgebildeten Kristall, bei dem die Wachstumslinien öfter unterbrochen

---

[1] Vgl. auch S. E. SHEPPARD (7) und H. CROUCH. Diese Forscher nehmen an, daß ein Farbstoffmolekül bei Absorption eines Lichtquants gleichsam „explodiert", so daß erstens mehrere Elektronen und zweitens reaktionsfähige Radikale entstehen. In dieser Anschauung steckt implicite die Voraussetzung, daß mit dem Sensibilisationseffekt bzw. mit der Absorption eines Lichtquants der Farbstoff ausbleicht bzw. sich chemisch verändert, eine Annahme, die noch nicht als erwiesen anzusehen ist.

sind und neue Richtungen eingeschlagen haben, werden die Ag-Atome sehr dispers angeordnet werden.

Wie LORENZ und HIEGE fanden, koagulieren die photolytisch gebildeten Ag-Atome in Kristallen, die aus Bromsilberschmelzen gewonnen wurden, von einer gewissen Konzentration ab, zu Sekundärteilchen zusammen. Diese Sekundärteilchen wirken dann als Koagulationszentren für die nachfolgend gebildeten Ag-Atome. Durch Erwärmung der Kristalle ließ sich die Koagulation fördern (S. 139).

Bei den AgBr-Körnern der gereiften Emulsionen flockt das photolytisch gebildete Silber im allgemeinen sogleich an einzelnen Punkten bzw. Koagulationszentren zusammen (s. Abb. 90a, S. 141 oder Abb. 185b, S. 282), ohne vorher — wie bei den bindemittelfreien Kristallen — ein gleichmäßiges Anlaufen des Kornes zu bewirken. Nach SHEPPARD (*18*), TRIVELLI und LOVELAND sind diese Koagulationszentren identisch mit den Reifkeimen, also wahrscheinlich mit Ag_2S-Keimen der Körner. SHEPPARD, WIGHTMAN und TRIVELLI konnten die Koagulationswirkung von Ag_2S-Keimen direkt sichtbar im Mikroskop verfolgen (S. 144). Über diese Koagulationswirkung der Reifkeime kann sich aber in manchen Fällen noch die Wirkung des Kristallaufbaues lagern, so daß auch Körner, die im ganzen schwarz werden bzw. die sowohl Koagulationszentren als auch allgemeine Schwärzung zeigen, auftreten können.

Nähere Vorstellungen über den Mechanismus der Koagulationsvorgänge an den Bromsilberkörnern sind bis jetzt nicht zu geben. Doch sind auch bei Untersuchungen über das Kristallwachstum — ein Gebiet, welches dem vorliegenden Problem nahestehen dürfte — von VOLMER und seinen Mitarbeitern, insbesondere von VOLMER (*6*) und ESTERMANN, Beobachtungen gemacht worden, welche die Koagulation von Silberatomen auf den Flächen der Bromsilberkörner durchaus möglich erscheinen lassen. VOLMER und ESTERMANN beobachteten, daß bei der Abscheidung von Quecksilberkristallen aus übersättigtem Dampf die Anlagerung der Hg-Atome in gewissen Richtungen der Kristalle etwa 1000 mal schneller anlagern, als auf Grund der Annahme, daß alle auffallenden Moleküle kondensiert werden, zu erwarten ist. In anderen Richtungen wiederum wurde ein langsameres Wachsen der Kristalle beobachtet. Man muß daher den Schluß ziehen, daß die aus dem Gasraum einfallenden Moleküle die Fähigkeit besitzen, sich zunächst frei auf der Oberfläche der Kristalle zu bewegen, also ganz so, wie es für die Silberatome des latenten Bildes zu fordern wäre.

Der von TRIVELLI und SHEPPARD gefundene (S. 144) geringere Einfluß der Zerstörung der Reifkeime an der Oberfläche der AgBr-Körner bei der direkten Schwärzung gegenüber der entwickelten Schwärzung ist mit Hilfe der Annahme der Koagulationswirkung der Reifkeime folgendermaßen zu erklären: Für die entwickelte Schwärzung sind die Reifkeime von großer Bedeutung. Sie sind selbst wahrscheinlich schon der Grundstock für einen entwicklungsfähigen Keim, so daß nur noch mehr oder weniger (je nach der Größe des Reifkeims) photolytisch gebildete Ag-Atome (latentes Bild) an den Reifkeim zu koagulieren brauchen, um einen entwicklungsfähigen Keim zu schaffen. Für die entwickelte Schwärzung wird also bei Zerstörung der Reifkeime erstens gleichsam eine gewisse Masse latenten Bildes zerstört, und zweitens werden die Koagulationszentren vernichtet, so daß das photolytisch gebildete Silber disperser bleibt bzw. schwerer zu entwicklungsfähigen Keimen zusammenflockt.

Für die direkte Schwärzung dagegen spielt die Masse der Reifkeime keine Rolle. Bei den starken Silberausscheidungen werden nach einiger Zeit Ag-Koagulationen die Rolle der Reifkeime als Koagulationszentren übernehmen.

Die parallele Wirkung der Korngröße sowohl für die direkte als auch für die entwickelte Schwärzung ist einleuchtend: Die größere Trefferwahrscheinlich-

keit durch die Lichtquanten bei größerer Absorptionsfläche und weiterhin die größeren Ag_2S-Keime (s. SHEPPARD [18], TRIVELLI und LOVELAND), welche die größeren Körner (S. 267) haben, sind für beide Schwärzungsarten günstig.

Es ist hervorzuheben, daß nach dem Gesagten die **Masse des latenten Bildes aus**

$$Ag_2S + Ag_{met}$$

bestehend gedacht wird. Die Wirkung des Ag_2S (Reifkeime) und der Ag-Atome (Lichtsilber) in bezug auf die Bildung entwicklungsfähiger Keime überlagert sich (s. SHEPPARD [18], TRIVELLI und LOVELAND).

Die experimentellen Untersuchungen haben niemals bisher ergeben, daß eine Autokatalyse durch photolytisch gebildetes Silber bei der Photolyse des AgBr auftritt. Im Gegenteil ist als durchaus sicher anzusehen, daß je absorbiertes Quant ($h\nu$) ca. **ein** Ag-Atom (sei es 0,5, sei es 1,0 Ag-Atom) ausgeschieden wird. Daher stehen alle Theorien über den Mechanismus der Entstehung des latenten Bildes, die eine Autokatalyse durch das Ag bzw. eine längere Kette von Folgereaktionen (z. B. H. LAMBERT [1] und E. P. WIGHTMAN), also eine erheblich über 1,0 liegende Quantenausbeute annehmen, nicht nur nicht auf dem Boden der Experimentalforschung, sondern sie verletzen diese sogar.

C. Der Entwicklungsprozeß und die Schwärzungskurve der Bromsilbergelatineschichten.

Durch die Einwirkung der Strahlung[1], die — wie in Kapitel II B, b (Photolyse des Bromsilbers) gezeigt wird — in einer Spaltung des Bromsilbers in Ag_{met} und freies Brom besteht, kann das von der Strahlung getroffene Bromsilber mit Hilfe von geeigneten reduzierenden Agenzien (Entwicklern) in metallisches Silber übergeführt werden, während das nicht von der Strahlung getroffene Bromsilber nicht oder nur wenig geschwärzt wird. Dieser Vorgang heißt „**Entwicklung**" der Schicht.

Da die Quantenausbeute bei der Photolyse des AgBr ca. 1 beträgt, d. h. da 1 absorbiertes Quant ($h\nu$) 1 AgBr-Molekül aufspaltet bzw. 1 Ag-Atom für das latente Bild liefert (vgl. S. 134), dieses eine Atom aber bei Durchentwicklung (d. h. bei völliger Entwicklung des Bromsilbers zu metallischem Silber) eines Bromsilberkorns auf das 10^{10}fache (1 AgBr-Korn = ca. 10^{10} AgBr-Moleküle) verstärkt werden kann, so stellt der photographische Prozeß (also die primäre Photolyse des AgBr **in Verbindung mit der Entwicklung!**) eine der empfindlichsten Lichtreaktionen dar, die wir kennen. Er wird nur durch den Sehvorgang übertroffen.

Die eigentliche Wirkungsweise der photographischen Bromsilbergelatineschichten, wie sie sich aus der Wechselwirkung zwischen latentem Bild und Entwicklungsvorgang ergibt, drückt sich in der photographischen **Schwärzungskurve** aus. Diese Kurve stellt die Abhängigkeit der entwickelten Schwärzung von der Belichtung der Schicht dar.

Die Gestalt der Schwärzungskurve unterliegt vielen Einflüssen:

Erstens ist die Schwärzungskurve abhängig von der Emulsionsart. Da diese im wesentlichen den Charakter der *S*-Kurve bedingt, heißt die Schwärzungskurve auch „Charakteristische Kurve" in bezug auf die Eigenart der Emulsion.

Zweitens ist die Schwärzungskurve abhängig von der Strahlenart. Je nachdem Lichtstrahlen, Röntgenstrahlen oder α-Strahlen von der Schicht absorbiert werden, zeigt die Schwärzungskurve eine **prinzipiell** andere Form.

[1] Auch durch Druck oder Scherung der photographischen Schichten können entwickelbare Eindrücke verursacht werden [vgl. z. B. WULFF (1)].

Schließlich ist die Schwärzungskurve natürlich abhängig von den Entwicklungsbedingungen. Diese wiederum lassen sich einteilen in:

1. Zusammensetzung des Entwicklers,
2. Anwendungsweise des Entwicklers bei konstanter Zusammensetzung.
   a) Dauer der Entwicklung,
   b) Temperatur,
   c) Durchmischung des Entwicklers.

Aus dem Gesagten läßt sich ersehen, daß sich folgende übersichtliche Gliederung des Stoffes ergibt, nach der auch das vorliegende Kapitel abgehandelt werden soll:

1. Phänomenologisches über die Schwärzungskurve. — Gestalt der Schwärzungskurve in Abhängigkeit von der Strahlenart und dem Emulsionstyp.

2. Abhängigkeit der Schwärzung von den Entwicklungsbedingungen. — Hierbei soll die Belichtung als konstant angesehen werden. — Wesen des Entwicklungsvorganges.

3. Entstehung und Deutung der Schwärzungskurve. — Es werden die Entwicklungsbedingungen konstant gehalten, bzw. es wird deren Einfluß ausgeschaltet.

a) Die Gestalt der Schwärzungskurve.

α) Experimentelle Methoden zur Ermittelung der Schwärzungskurve.

Die Schwärzungskurve stellt die Abhängigkeit der entwickelten Schwärzung von der Belichtung der Schicht dar. Es werden also auf der Abszissenachse die Belichtungen und auf der Ordinatenachse die entwickelten Schwärzungen aufgetragen.

Sowohl die Belichtungen als auch die Schwärzungen können auf sehr verschiedene Weise definiert bzw. experimentell bestimmt werden.

Die entwickelten Schwärzungen können ermittelt werden als:

1. optische Dichten,
2. Zahl der entwickelten Körner je Flächeneinheit,
3. entwickelte Silbermenge (mg Ag/qcm).

Die Belichtungen können

1. in relativen Maßeinheiten, häufig durch die Belichtungszeiten,
2. im absoluten Energiemaß als Hefnerkerzen, Quanten ($h\nu$), erg oder cal sek.$^{-1}$. qcm^{-1}

angegeben werden.

49. Die optische Dichte und ihre Messung. Die optische Dichte ist nach HURTER (*1*) und DRIFFIELD als Maß für Lichtundurchlässigkeit der geschwärzten Schicht (für Papiere s. S. 370) eingeführt. Sie leitet sich folgendermaßen ab:

Das Verhältnis der auf die Schicht auffallenden Lichtmenge J_0 zu der hindurchgelassenen J heißt Opazität:

$$O = \frac{J_0}{J}.$$

Der reziproke Wert dieses Verhältnisses ist die Transparenz:

$$T = \frac{J}{J_0}.$$

Es erweist sich nun für die Praxis wegen der ausgedehnten Grenzen von 1 : 10000 und mehr, in denen die Werte für die Schwärzungen variieren, als zweckmäßig, nicht mit dem direkten Wert des Verhältnisses O, sondern mit

dessen Logarithmus zu operieren, so daß sich mithin für die Dichte der Ausdruck ergibt:

$$D = \lg O = -\lg T = \lg \frac{J_0}{J}.$$

Wird $J_0 = 1$ gesetzt, so erhält man

$$D = \lg \frac{1}{J}.$$

Hieraus folgt also, daß mit der Bezeichnung z. B. einer Dichte 1,0 ausgedrückt wird:

Es wird ein Zehntel des auffallenden Lichtes durchgelassen.

Infolge der optischen Inhomogenität und der Körnigkeit der entwickelten Schicht ist es nicht zulässig, auf die Absorption der Schicht das Lambertsche Absorptionsgesetz anzuwenden. Dies hat seinen Grund vor allem darin, daß eine solche inhomogene Schicht das durchgehende Licht zerstreut, worauf schon Abney (*4*) aufmerksam gemacht hat.

Theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Korngröße und Dichte sind von Nutting, Higson, sowie Arens, Eggert und Heisenberg angestellt worden. Nutting (*1*) erhält auf Grund wahrscheinlichkeitstheoretischer Rechnungen für die Transparenz einer vielfachen Schicht den Ausdruck:

$$T_m = (1 - a_1 n_1)(1 - a_2 n_2) \ldots (1 - a_m n_m),$$

wenn a_1, a_2, a_m die mittlere projizierte Fläche der Körner in den Schichten $1, 2, \ldots m$

und n_1, n_2, n_m die Zahl der Körner in den Schichten $1, 2, \ldots m$

bedeuten. Wäre die Zahl und Größe der Körner in allen Schichten gleich, so würde sich aus der oben angeführten Formel ergeben:

$$T_m = (1 - a n)^m,$$

was dem Lambertschen Gesetz entsprechen würde. Für die Dichte folgt aus diesen Betrachtungen:

$$D = -m \lg (1 - a \cdot n). \quad (1)$$

Wird noch die vereinfachende Annahme eingeführt, daß sich die Körner nicht überdecken, was natürlich um so größere Fehler zeitigt, je größer das Produkt $a \cdot n$ ist, so resultiert für D:

$$D = m \cdot n \cdot a.$$

Higson (*1*) kommt zu dem gleichen Resultat, indem er ähnlich wie bei der Ableitung des Lambert-Beerschen Gesetzes vorgeht.

Arens (*10*), Eggert und Heisenberg konnten die Beziehung (1) durch Messungen an Einkornschichten ($m = 1$) quantitativ bestätigen.

Für Schichten mit vielen Kornlagen vereinfachten diese Verfasser durch Reihenentwicklung die Formel (1) zu der Form:

$$D = \frac{N \cdot a}{2 \cdot 3}, \quad (2)$$

worin N die Anzahl Körner je Quadratzentimeter bedeutet.

Diese vereinfachte Form gilt für Schichten mit 10—20 Kornlagen und bis zu Dichten von ca. 1,3. Bei Anwendung der Formel außerhalb dieser Grenzen werden merkliche Fehler begangen.

Wird statt der Projektionsfläche der Körner die Kornmasse eingeführt, so geht (2) in folgende Form über:

$$D = \frac{N \cdot f}{2 \cdot 3}\left(\frac{M}{\delta}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{3}$$

Hierin bedeutet jetzt:

f einen „Formfaktor", abhängig von der sterischen Beschaffenheit der Körner (ob Kugeln oder Plättchen usw.),

M die Kornmasse,

δ die Dichte des Silberkornes. (Bei kristallinischer Struktur ist δ gleich der Dichte des Silbers [$\delta = 10{,}5$]; hat das Korn lockeres Gefüge — wie es durchaus der Fall sein kann —, so ist $\delta < 10{,}5$.)

Da die Schichten infolge ihrer Zusammensetzung aus einzelnen, diskreten Silberkörnern keine homogenen, sondern disperse Medien darstellen, wird von den entwickelten Schichten, wie zuerst ABNEY (6) feststellte, das auffallende Licht nicht nur absorbiert, sondern zum großen Teil auch diffus gemacht. Weiterhin haben sich noch CHAPMAN JONES (2), sowie MARTENS bzw. MÜLLER (1) mit dieser Frage beschäftigt[1].

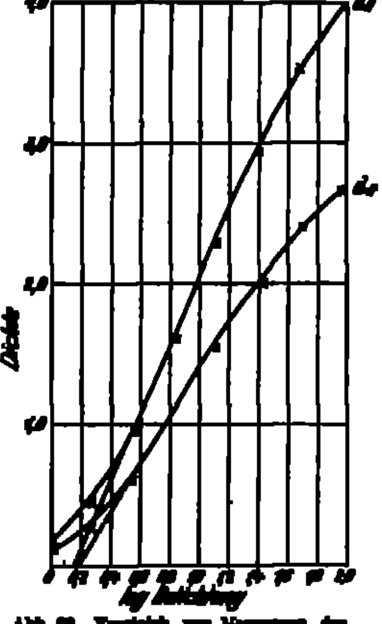


Abb. 93. Vergleich von Messungen der optischen Dichte in diffusem (+) und in parallelem (‖) Licht.

Infolge der Dispersität der Schichten werden bei Verwendung von parallelem Licht und bei Verwendung von diffusem Licht bei Messungen der Dichte verschiedene Resultate erhalten. Um allgemein gültige Messungen bzw. um vergleichbare Werte für die optische Dichte zu erhalten, ist daher notwendig, daß diese Verhältnisse berücksichtigt werden. Auch ist je nach dem praktischen Verwendungszweck einer photographischen Schwärzung zum Teil die Dichte im diffusen Licht gemessen oder die Dichte, im parallelen Licht gemessen, von vorherrschender Bedeutung: Bei Kontaktkopien kommt die Dichte, gemessen im diffusen Licht, in Frage; bei allen Fällen der Projektion (Diapositive, Kino-Positivfilme, Vergrößerungen) spielt die Dichte, gemessen im parallelen Licht, die Hauptrolle. (Über diese Zusammenhänge vgl. [illegible] (1).)

Für die Messung der optischen Dichte hat sich in jeder Weise das Polarisationsphotometer von MARTENS als geeignet erwiesen. In einer ausführlichen Arbeit hat CALLIER (1) die Absorption und die Diffusion des Lichtes in entwickelten Bromsilbergelatineschichten mit diesem Instrument untersucht und die Bedingungen für die Erzielung allgemein vergleichbarer Meßresultate festgelegt.

CALLIER bestimmte die Dichte in diffusem und parallelem Licht. Für die Messungen im diffusen Licht wurde zwischen Lichtquelle und zu untersuchende Schicht eine Opalglasplatte geschaltet derart, daß sie mit der Schicht in Berührung ist. Die Messungen im parallelen Licht wurden nicht mit streng parallelem Licht ausgeführt.

Tabelle 93 und Abb. 93 enthalten zwei Schwärzungskurven, von denen die eine mit der Dichte, gemessen im parallelen Licht ($D_{\parallel}$), und die andere mit der Dichte, gemessen im diffusen Licht (D_{+}), dargestellt ist.

[1] Über Zusammenhänge zwischen Dichte und Silbermenge (Kornzahl) bei der Deckkraft vgl. Kapitel II, A, 1, Nr. 20, S. 76.

Tabelle 92. Vergleich von Messungen der optischen Dichte in parallelem und in diffusem Licht.

lg Belichtung	Paralleles Licht					Diffuses Licht				
	$D_\parallel$	N	ε_w	ε_w %	ε_s %	D_+	N	ε_w	ε_w %	ε_s %
0	0,198	64	$7 \cdot 10^{-4}$	0,36	2,90	0,119	16	$5 \cdot 10^{-4}$	0,42	1,68
0,3	0,479	32	$7 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,83	0,296	16	$4 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,56
0,6	0,984	16	$9 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,36	0,628	16	$5 \cdot 10^{-4}$	0,08	0,32
0,9	1,653	16	$8 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,19	1,072	16	$5 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,20
1,2	2,333	16	$6 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,14	1,544	16	$5 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,12
1,5	2,983	16	$20 \cdot 10^{-4}$	0,07	0,27	2,011	16	$8 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,16
1,8	3,524	16	$19 \cdot 10^{-4}$	0,054	0,21	2,404	16	$7 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,12
2,1	3,966	16	$18 \cdot 10^{-4}$	0,046	0,18	2,695	32	$22 \cdot 10^{-4}$	0,08	0,46

N ist die Anzahl Messungen. — ε ist der wahrscheinliche Fehler.

Die im parallelen Licht gemessenen Dichten sind also größer als die im diffusen Licht ermittelten. Bildet man das Verhältnis der beiden Dichten

$$Q = \frac{D_\parallel}{D_+},$$

so ergibt sich nach Tabelle 92, daß dieses Verhältnis nicht konstant ist, sondern einen Gang zeigt (CALLIER-Effekt).

Tabelle 93. Das Verhältnis aus Dichte, gemessen im parallelen Licht ($D_\parallel$), und Dichte, gemessen in diffusem Licht (D_+), bei verschiedenen Belichtungen.

lg Belichtung	$Q = \frac{D_\parallel}{D_+}$	lg Belichtung	$Q = \frac{D_\parallel}{D_+}$
0	1,663	1,2	1,511
0,3	1,618	1,5	1,483
0,6	1,567	1,8	1,466
0,9	1,543	2,1	1,472

Der Grund für diesen Gang des Quotienten Q ist in der Abhängigkeit der Körnigkeit des entwickelten Silberniederschlags in der Schicht von der Belichtung (vgl. Kapitel II, A, 1, Nr. 26, S. 70/71) zu sehen. Diese Anschauung wird bestätigt durch Bestimmungen von Q bei Emulsionen mit verschieden großen Körnern (Tabelle 94).

Die Werte von Q nehmen nach Tabelle 94, wie zu erwarten war, mit der Korngröße zu, d. h. die Unterschiede zwischen $D_\parallel$ und D_+ werden um so größer, je inhomogener, körniger die geschwärzte Schicht ist. Q kann also auch als Maß für die Körnigkeit der Schichten dienen (vgl. II, A, 1, Nr. 26, S. 70/71).

Tabelle 94. Der Quotient $Q = \frac{D_\parallel}{D_+}$ für verschiedene Emulsionen.

Emulsionsart	$Q = \frac{D_\parallel}{D_+}$
WRATTEN und WAINWRIGHT, Ordinary	1,54
WRATTEN und WAINWRIGHT, Verichrome	1,63
Jougla, Extra rapid	1,57
Ilford, Diapositiv	1,45
Agfa, Diapositiv	1,35
Gelatineschicht mit Tusche	1,0
LIPPMANN-Schicht	1,0

TUTTLE (1) fand, daß die Werte von $D_\parallel$ und D_+ in logarithmischer Abhängigkeit voneinander aufgetragen auf einer geraden Linie liegen, entsprechend der Beziehung:

$$\lg D_\parallel = b \cdot \lg D_+ - c.$$

b und c sind Konstanten, abhängig von der Emulsionsart. Sowohl die Zahlen der Tabelle 94 als auch drei weitere von TUTTLE untersuchte Emulsionen (Kino-Negativ, Kino-Positiv und EASTMAN 40) entsprechen der obenerwähnten Gleichung mit mittleren Abweichungen von ca. $\pm 1\%$.

Die Messung der optischen Dichte geschieht nach diesen Untersuchungen am zweckmäßigsten mit dem Polarisationsphotometer

nach MARTENS im diffusen Licht, indem die zu photometrierende Schicht durch ein Opalglas, welches in Kontakt mit der Schicht ist, beleuchtet wird[1]. Wieweit bei dieser Beleuchtungsanordnung mit verschiedenen Instrumenten übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden, zeigt Tabelle 95 (s. CALLIER [1, 263]).

Tabelle 95. Abhängigkeit der D_{+}-Werte von der Photometerart.

Photometer	D_{+}				
Polarisationsphotometer 1 (MÜLLER) . .	0,068	0,207	0,503	0,701	1,264
Polarisationsphotometer 2 (MARTENS) .	0,102	0,216	0,500	0,686	1,201
Spektralphotometer (KÖNIG-MARTENS) .	0,096	0,215	0,490	0,674	1,146

Für die Messung der Dichte bei sehr großen Schwärzungen ist in manchen Fällen die energetische Methode mit Hilfe von Thermosäule und Galvanometer (vgl. Kapitel II, C, a, α, Nr. 53, S. 164) von Vorteil, da bei den hohen Dichten das Polarisationsphotometer mit relativ großem Fehler arbeitet.

Die obenerwähnte (S. 154) Beziehung zwischen $D_{\parallel}$ und D_{+} auf theoretischer Grundlage abzuleiten, haben SILBERSTEIN (5) und TUTTLE versucht. Sie definierten

$$D_{+} = \lg \frac{J_0}{J + J_s} \qquad (1)$$

und

$$D_{\parallel} = \lg \frac{J_0}{J + s J_s}, \qquad (2)$$

wobei bedeutet:

J_0 die auffallende Intensität,
J die geradlinig durchgelassene Intensität,
J_s die zerstreute Intensität,
s den Bruchteil von J_s, welcher in J enthalten ist.

Für die Veränderung von J bzw. J_s auf der Wegstrecke $z + dz$ in die Schicht hinein ergibt sich nach den Annahmen der Verfasser:

$$dJ = \underbrace{-A \cdot J \cdot N \cdot dz}_{\text{(Absorption)}} + \underbrace{K \cdot \omega \cdot J \cdot N \cdot dz}_{\text{(Zerstreuung)}} = -(A + K \cdot \omega)\, J \cdot n \cdot dz \qquad (3)$$

$$dJ_s = \underbrace{A \cdot J \cdot N \cdot dz}_{\text{(Absorption)}} \; \underbrace{- K \cdot \omega \cdot J_s \cdot N \cdot dz}_{\text{(Zerstreuung)}} = (A \cdot J - K \cdot \omega \cdot J_s)\, N \cdot dz \qquad (4)$$

wenn bedeuten:

A einen Zerstreuungsfaktor je Korn,
K einen Proportionalitätsfaktor für Absorption,
ω der wirksame Kornquerschnitt,
N die Kornzahl je Volumeneinheit der Schicht.

Wird

$$N \cdot dz = n \qquad (5)$$

gesetzt (n die Zahl Körner in einem Volumenelement aus Grundflächeneinheit mal Höhe dz), so gehen die Gleichungen (3) und (4) über in:

$$\frac{dJ}{dn} = -(A + K \cdot \omega)\, J \qquad (6)$$

und

$$\frac{dJ_s}{dn} = A J - K \cdot \omega \cdot J_s. \qquad (7)$$

---

[1] Über den Gebrauch des KÖNIG-MARTENS-Photometers bei Dichtemessungen s. auch SCHAUM (9), HOCK und DAMMERMANN; SCHAUM (13) und STROHM; SEIBERTZ (6) und KUJAWA.

Die Summation dieser beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{d(J+J_s)}{dn} = -K\cdot\omega\,(J+J_s)\,,$$

oder integriert:

$$\ln\frac{J_0}{J+J_s} = K\cdot\omega\cdot n \qquad (8)$$

(Grenzen: $0 - n$; für $n = 0$ ist $J = J_0$ bzw. $J_s = 0$).

Nach (1) ist also:

$$D_{+} = K\cdot\,\omega\cdot n\cdot \lg e. \qquad (9)$$

Wird weiter

$$A + K\cdot\omega = p$$

gesetzt, so geht (6) nach Integration über in:

$$J = J_0\cdot e^{-pn} \qquad (10)$$

und da nach (8)

$$J + J_s = J_0\cdot e^{-K\cdot\omega\cdot n}\,,$$

ergibt sich

$$J_s = J_0(e^{-K\cdot\omega\cdot n} - e^{-pn})\,. \qquad (11)$$

Die Werte für J und J_s nach (10) und (11) in (2) eingesetzt, ergeben für $D_{\parallel}$:

$$D_{\parallel} = -\lg\left[s\cdot e^{-K\cdot\omega\cdot n} + (1-s)\,e^{-pn}\right].$$

Wird für n nach (9) D_{+} eingeführt und $1 + \frac{A}{K\cdot\omega} = \beta$ gesetzt, so ergibt sich die gesuchte Beziehung zwischen $D_{\parallel}$ und D_{+} zu:

$$10^{-D_{\parallel}} = s\cdot 10^{-D_{+}} + (1-s)\cdot 10^{-\beta\cdot D_{+}} \qquad (12)$$

Die Konstanten s und β können aus zwei gemessenen, korrespondierenden Wertepaaren von $D_{\parallel}$ und D_{+} bestimmt werden.

In Tabelle 96 sind einige Meßreihen wiedergegeben, welche die Übereinstimmung zwischen Meßergebnissen[1] und der Formel (12) zeigen.

Tabelle 96. Gemessene $D_{\parallel}$ und D_{+} zum Vergleich der nach SILBERSTEIN und TRIVELLI berechneten $D_{\parallel}$.

Emulsion	s	β	D_{+} gem.	$D_{\parallel}$ ber.	$D_{\parallel}$ gem.
Velox (Chlorsilberpapieremulsion auf Glas)	0,310	$1,30_0$	0,204	0,236	0,232
			0,519	0,599	0,596
			0,778	0,896	0,918
			1,00	1,15	1,17
			1,30	1,49	1,52
Kine-Positiv	0,250	$1,49_5$	0,048	0,066	0,070
			0,105	0,144	0,152
			0,230	0,312	0,316
			0,438	0,590	0,590
			0,659	0,918	0,902
			0,956	1,26	1,23
			1,50	1,91	1,95
Superspeed Portraitfilm	0	1,474	0,180	0,265	0,236
			0,206	0,304	0,288
			0,544	0,802	0,794
			0,872	$1,28_5$	1,27
			1,16	1,71	1,72
			1,32	1,95	1,97

[1] Über die Meßmethoden von $D_{\parallel}$ und D_{+} s. TRIVELLI (*1*).

Die Superspeed-Emulsion stellt einen Ausnahmefall dar, indem hier $s = 0$ wird, d. h. daß gilt:

$$D_{\parallel} = \beta \cdot D_{\#}.$$

Im übrigen ergab sich, daß s mit der Korngröße wächst:

Velox : Kine-Positiv : Kine-Negativ : EASTMAN 40 = 0,210 : 0,250 : 0,350 : 0,490.

Jedoch dürfte hier nicht nur die Korngröße, sondern auch die Kornzahl je Schichtflächeneinheit in Betracht zu ziehen sein (vgl. Kapitel II, A, *1*, Nr. 30, S. 85).

Schließlich hat noch JÜRGENS (*1*) die „absolute Schwärzung" mit Hilfe von Streuungsmessungen (s. S. 86) bestimmt. Die „absolute Schwärzung" wird von JÜRGENS definiert als:

$$D_{\text{abs.}} = \lg \frac{J_0}{J_g}, \tag{1}$$

wobei J_0 die auffallende Lichtintensität und J_g die gesamte (geradlinig und zerstreut durchgelassene), mit der Apertur 1 des Meßinstrumentes zu messende Intensität ist.

Wird ein Instrument beliebiger Apertur verwandt, so läßt sich für dieses folgende Korrektionsformel ableiten.

Es sei J_m der in das Meßinstrument fallende Teil des durchgelassenen Lichtes. Dann ist:

$$J_m = J_g - a \cdot J_g,$$

wenn a der Bruchteil des am Instrument vorbeigehenden Lichtes darstellt. Für J_g ergibt sich also:

$$J_g = \frac{J_m}{1 - a}.$$

Dieses eingesetzt in (1):

$$D_{\text{abs.}} = \lg \frac{J_0 (1 - a)}{J_m}$$

$$D_{\text{abs.}} = D_{\text{gem.}} + \lg (1 - a). \tag{2}$$

Die „absolute Schwärzung" setzt sich also zusammen aus der mit einer beliebigen Apertur gemessenen Dichte und einem Korrektionsglied. Der Wert von a im Korrektionsglied läßt sich aus den meßbaren Aperturen der beleuchtenden

Tabelle 97. Vergleich von Schwärzungsmessungen unter verschiedenen Bedingungen nach JÜRGENS.

Photographische Schicht	1 D, gemessen mit MARTENS-Photometer in parall. Licht	2 D, gemessen mit reg. Mikrophotometer, Apertur 0,2 [illegible]	3 a n. Formel (2)	4 Werte der Spalte 2 mit der Formel (2) korrigiert	5 D, gemessen mit reg. Mikrophotometer, Apertur 0,25 [illegible]
Agfa-Dispositiv .	0,425	0,390	0,16	0,304	0,393
	1,065	1,071	0,28	0,864	0,835
	1,419	1,454	0,63	0,959	1,149
	1,698	1,734	0,53	1,363	1,514
Agfa-Extra-Rapid	0,567	0,379	0,11	0,330	0,299
	1,012	0,714	0,24	0,598	0,550
	1,500	1,064	0,51	0,763	0,874
	1,796	1,409	0,06	1,154	1,082
Agfa-Röntgen . . .	0,543	0,316	0,21	0,290	0,294
	0,969	0,591	0,43	0,491	0,563
	1,511	0,998	—	0,764	0,793
	1,729	1,239	—	—	1,124

Lichtbündel und des Meßinstrumentes, sowie aus den Streuungskurven für das untersuchte Material, wie sie auf S. 87 erwähnt sind, berechnen. Jürgens hat die „absoluten Schwärzungen" der in Tabelle 97 (Spalte 1 bzw. 2) angeführten geschwärzten Flächen nach der Formel (2) bestimmt. Die Abweichungen zwischen diesen Werten und den direkt mit einem registrierenden Mikrophotometer der Apertur 0,95 bei einem halben Öffnungswinkel $u = 7^\circ 7'$ der beleuchtenden Strahlen gemessenen Werten betragen im Mittel 8,2%. Die Werte sind in Spalte 4 u. 5 wiedergegeben. (Ähnliche Messungen führte auch Heinrich [1] aus.)

Den Einfluß der Quellung der Schicht auf die Dichte photographischer Platten untersuchten Schaum (19) und Strobel mit dem Martens-Photometer. Sie maßen vergleichsweise Schichten in trockenem und gequollenem Zustand. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 98 zusammengestellt:

Tabelle 98. Vergleichende Dichtenmessungen an trockenen und an feuchten (gequollenen) Schichten.

Zustand der Schicht	Dicke der Schicht μ	Dichte	Dicke der Schicht μ	Dichte
Feucht	47	0,340	—	0,352
Trocken	25	0,364	18	0,368
Feucht	68	0,344	75	0,349
Trocken	21	0,367	28	0,365
Feucht	75	0,346	80	0,350
Trocken	26	0,360	24	0,362

In Fällen, wo der entwickelte Silberniederschlag wesentlich von der neutralgrauen Färbung (in der Durchsicht) abweicht, wie z. B. bei Schichten, die mit Pyrogallol entwickelt oder mit Uran-Verstärker verstärkt worden sind, ist es notwendig, zwischen einer „visuellen" und „photographischen" Dichte[1] zu unterscheiden. Die „visuelle" Dichte ist die mit dem Auge photometrisch meßbare Dichte. Die „photographische" Dichte dagegen ist eine Funktion des von ihr für die Kopierschicht aktiven, durchgelassenen Lichtes.

Die Bestimmung der „photographischen" Dichte kann infolgedessen nur auf photographischem Wege erfolgen (s. Jones [20] und Wilsey).

50. Kornzählung. Die Zählung der entwickelten Körner einer photographischen Bromsilbergelatineschicht mit dem Mikroskop ist u. a. zuerst von Biltzach (1), sowie von Sheppard (14) und Mees vorgenommen worden. Die genannten Forscher arbeiteten jedoch noch mit der normalen, für die praktische Photographie notwendigen dicken Schicht, in der sich viele Kornschichten übereinanderlagern. Erst in neuerer Zeit ist man, um exaktere Resultate zu erhalten, zu sog. Einkornschichten übergegangen.

Zur Herstellung von Einkornschichten[2] wird am zweckmäßigsten die entwickelte Schicht in Wasser gequollen und darauf mit Hilfe einer Glasplatte abgeschabt. Die silberhaltige Gallerte wird aufgeschmolzen und mit Gelatinelösung von ca. 2—3% verdünnt. Je nach der Konzentration des AgBr in der Uremulsion ist eine verschiedene Verdünnung notwendig. Bei hochkonzentrierten Emulsionen, wie sie z. B. in den photomechanischen Emulsionen vorliegen, ist eine Verdünnung auf das 40fache des ursprünglichen Volumens notwendig, während bei Extra-Rapid oder Porträtemulsionen die 20fache Verdünnung genügt.

Die fertige, verdünnte Emulsion, deren Gelatinekonzentration ca. 3—5% betragen soll, wird möglichst gleichmäßig auf Spiegelglasplatten gegossen. Um eine Einkornschicht zu erzielen, werden ca. 2—5 ccm Emulsion für eine

[1] Vgl. auch Kapitel II, B, Nr. 101, S. 242.
[2] Vgl. auch Kapitel II, A, c, Nr. 6, S. 30.

Fläche von 108 qcm notwendig sein. Um Gußschwankungen auszuschalten, werden Zählungen an möglichst verschiedenen Stellen der Platte vorgenommen (vgl. auch SHEPPARD [22], WIGHTMAN und TRIVELLI).

Zur Ausführung der Zählungen werden entweder bei 800—1000facher linearer Vergrößerung Mikrophotogramme hergestellt und auf diesen die Zählungen vorgenommen. Dieser Weg empfiehlt sich jedoch nur, wenn außer der Kornzahl auch noch die zugehörigen Korngrößen bestimmt werden sollen. Zur Ermittelung der Kornzahl allein können die Zählungen auf den Platten direkt mit Hilfe eines Rasterokulars bei etwa 1500facher linearer Vergrößerung vorgenommen werden. Die Endresultate werden aus möglichst vielen Einzelmessungen gemittelt (vgl. auch Kapitel II, A, c, Nr. 6, S. 29, und MEIDINGER [*1*, 107]).

Für die Zählung **entwickelter** Körner ist noch eine Methode zu erwähnen, die zuerst von SVEDBERG (*1*) und seinen Mitarbeitern angewandt wurde und die in vielen Fällen der direkten Zählung gegenüber Vorteile bietet (s. auch z. B. SHEPPARD [22, 787], WIGHTMAN und TRIVELLI).

Nach SVEDBERG werden zunächst die Körner der unentwickelten Schicht gezählt, dann wird belichtet und entwickelt. Die entwickelte Schicht wird (nach sorgfältigem Wässern) mit einer silberlösenden Chromschwefelsäure- oder Permanganatschwefelsäurelösung behandelt, so daß alle entwickelten Silberkörner herausgelöst werden. Die zurückbleibenden AgBr-Körner werden wiederum gezählt. Aus der Differenz der zuerst und zuletzt gezählten Summen ergibt sich die Zahl der entwickelten Körner.

Die Chromschwefelsäure- bzw. Permanganatlösungen können nach folgender Vorschrift hergestellt werden:

I. 5 g $K_2Cr_2O_7$
10 ccm H_2SO_4 konz.
1000 ccm H_2O

II. a) 1,5 g $KMnO_4$
375 ccm H_2O
b) 7,5 ccm H_2SO_4 konz.
375 ccm H_2O
Zum Gebrauch gleiche Teile von a und b mischen.

51. Die Bestimmung der entwickelten Silbermenge. Zur Bestimmung des entwickelten Silbers wird ausschließlich die Silbertitrationsmethode nach VOLHARD verwandt. Die in Wasser aufgequollene Schicht wird mit einer Glasplatte von der Unterlage abgeschabt und in einen Weithalskolben gebracht. Die Gelatine wird durch Zugabe einer möglichst kleinen Menge rauchender, halogenfreier Salpetersäure, die zugleich das Silber in $AgNO_3$ überführt, zerstört. Darauf wird nach Verdünnung mit H_2O dest. unter Zusatz von Eisenalaun als Indikator mit gestellter Rhodanlösung titriert.

An Stelle von Salpetersäure kann auch Natronlauge zur Zerstörung der Gelatine verwandt werden. Dieses Verfahren ist zwar zeitraubender (vgl. S. 133), bietet jedoch verschiedene Vorteile und arbeitet exakter.

52. Lichtquellen. In der wissenschaftlichen Photographie können den verschiedenen vorkommenden Anforderungen entsprechend verschiedenartige Lichtquellen Verwendung finden.

Im allgemeinen wird man mit einigermaßen monochromatischem Licht arbeiten. Mit Hilfe von **Farbfiltern** läßt sich aus den gebräuchlichen Lichtquellen leicht Licht von mehr oder weniger großer Spektralreinheit ausblenden.

Für die Bromsilbergelatineschicht kommt vornehmlich das sichtbare Gebiet und das langwellige Ende des Ultravioletts, also ein Gebiet von ca. 350—700 $\mu\mu$ in Frage (mit Einschluß der sensibilisierten Schichten!).

Für viele Zwecke, vor allem für Vergleichsmessungen, kann die gasgefüllte **Metallfadenlampe** (Nitralampe) verwandt werden.

Exakte Messungen, vor allem, wenn die Lichtenergie im absoluten Maß mit der Thermosäule oder mit dem Bolometer gemessen werden soll, werden zweckmäßig mit gefiltertem Licht der Quecksilberbogenlampe ausgeführt.

Wie die Abb. 94 (s. L. RENWICK [1]) ersehen läßt, enthält das Licht der **Quecksilberbogenlampe** im sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Gebiet folgende Linien von starker Intensität:

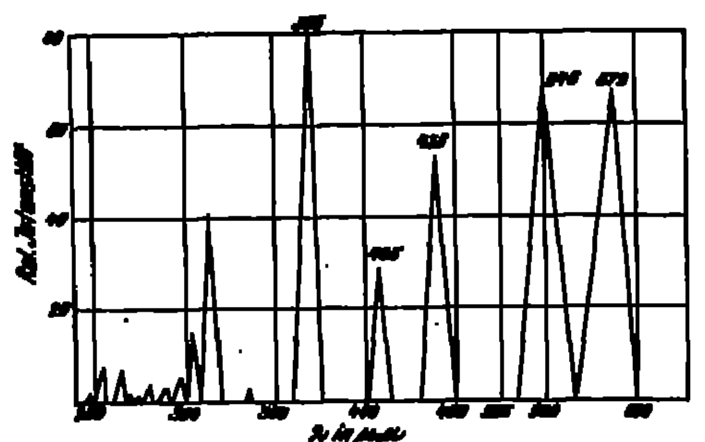


Abb. 94. Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberdampflampe.

$\lambda = 579/77\ \mu\mu$ gelb
$\lambda = 546\ \mu\mu$ grün
$\lambda = 492\ \mu\mu$ blaugrün
$\lambda = 436\ \mu\mu$ blau
$\lambda = 405\ \mu\mu$ violett
$\lambda = 365\ \mu\mu$ ultraviolett.

Im Orangegebiet ist die Kadmiumlampe, welche die starke Linie

$\lambda = 644\ \mu\mu$

aussendet, von Vorteil.

In Tabelle 99 sind Filter angegeben, mit denen man die genannten Linien der Quecksilber- und Kadmiumlampe herausfiltrieren kann.

Tabelle 99. **Monochromatische Lichtfilter.**

Lichtquelle	Durchgelassene Wellenlänge (λ) mμ	Durchlässigkeit für λ %	Zusammensetzung der Filter	Autoren
Cd-Lampe	644	60	Dianilrot + Rose bengale + Ferrosulfat	EGGERT (11) u. NODDACK
Hg-Lampe	579/77	—	Agfa-Filter Nr. 104	I.G.Farbenindustrie Agfa
Hg-Lampe	546	40	Naphtholgrünfilterscheibe + Chromglasscheibe + Ferrosulfatlösung (gesättigt, in 3 cm dicker Schicht) + Chininsulfatlösung (gesättigt, in 2 cm dicker Schicht)	EGGERT (11) u. NODDACK
Hg-Lampe	492	40	Chromglasscheibe + Malachitgrünfilterscheibe + Ferrosulfit (vgl. 546 mμ)	EGGERT (11) u. NODDACK
Hg-Lampe	436	50	Ammoniakalische Kupfersulfatlösung (0,08-m, ohne überschüssigen NH_3); Chininsulfatlösung und Ferrosulfatlösung wie bei 546 mμ	EGGERT (11) u. NODDACK
Hg-Lampe	405	30	Ammoniakalische Cu-Sulfatlösung + verdünnte Chininsulfatlösung + Diamantfuchsinlösung + Ferrosulfatlösung	EGGERT (11) u. NODDACK
Hg-Lampe	365	80	Ammoniakalische Cu-Sulfatlösung + Phenosafraninlösung	EGGERT (11) u. NODDACK

Die Chininsulfatlösung dient zum Ausfiltern des Ultraviolett und die Ferrosulfatlösung zur Wegnahme des Ultrarot, also der Wärmestrahlung. Auf völlige Ausfilterung der Wärmestrahlung ist zu achten, da diese leicht (und häufig!) Anlaß zu groben Fehlern bei der Intensitätsmessung sein kann.

Am exaktesten ist natürlich das Arbeiten mit spektral zerlegtem Licht. Doch dürfte ein lichtstarker Monochromator, der die gleiche Ausnützung der Intensität der Lampen wie ein Filter gestattet, selten zur Verfügung stehen.

Eine Lichtquelle, die vornehmlich für die Praxis der Photographie von Wichtigkeit ist, aber z. B. von EDER (*15*, *25*) auch zur Standardbelichtung bei der Sensitometrie mit dem EDER-HECHT-Keil empfohlen wurde, ist die Magnesiumflamme. In der Praxis wird vornehmlich nicht reines Magnesium, sondern „Blitzlichtpulver" verwandt. Dieses besteht im Prinzip aus mehr oder minder feinem Magnesiumpulver und einem Sauerstoff liefernden Salz ($KClO_3$, $KMnO_4$, $Ce(NO_3)_3$ usw.).

Die photometrische Verfolgung des Verbrennungsvorganges, sowie die Bestimmung der Intensität des Blitzlichtes ist in neuerer Zeit von H. BECK (*1*) und J. EGGERT vorgenommen worden.

Die Vorrichtung zur zeitlichen Verfolgung des Verbrennungsvorganges von Blitzlicht besteht aus einer mit photographischem Registriermaterial beschickten, lichtdicht verschlossenen Walze, die sich während des Blitzes an einem Schlitz vorbeibewegt. Der Schlitz ist mit einer Grauskala von Dämpfungsfiltern versehen. Aus den Registrierphotogrammen lassen sich ablesen: die Intensität des Blitzes in jedem Zeitpunkt, die Gesamtenergie des Blitzes und die Brenndauer. Für 1 g Blitzlicht (Agfa) wurde gefunden: Maximalintensität $1{,}2 \cdot 10^8$ HK.; Gesamtenergie: $6{,}9 \cdot 10^4$ MK.-sek. Brenndauer 0,1 sek.

Die Farbtemperatur des Blitzlichtes liegt bei 3360° abs. (s. H. ARENS [*6*, *8a*] und J. EGGERT), während die der Magnesiumflamme 3700° abs. beträgt (s. DZIOBEK [*7*]). — (Über phot. Aktinität des Mg-Lichtes s. ARENS [*8a*] u. EGGERT.)

58. Energiemessung und Sensitometer. Je nachdem die auf die Schicht auffallenden Lichtenergien nur relativ oder im absoluten Maß (erg $sek.^{-1}$ cm^{-2} oder Quanten [$h\nu$] cm^{-2} $sek.^{-1}$) gemessen werden sollen, werden Photometer oder Thermosäule bzw. Bolometer in Verbindung mit einem Galvanometer zur Messung verwandt. Dabei ist zu beachten, daß die Zeitskala, bei der die Lichtintensität konstant bleibt, und die Belichtungszeit variiert wird, gemäß den Abweichungen der photographischen Schichten vom $J \cdot t$-Gesetz (SCHWARZSCHILD-Exponent, vgl. II, C, d) nicht identisch ist mit der Intensitätsskala, bei der die Lichtintensität variiert wird und die Belichtungszeit konstant bleibt. Für wissenschaftliche Untersuchungen ist im allgemeinen die Zeitskala wegen ihrer Eindeutigkeit vorzuziehen.

Für relative Messungen kommen heute von den vielen vorgeschlagenen Sensitometern nur noch das Röhrensensitometer von LUTHER und die Kopiersensitometer von CHAPMAN JONES und von GOLDBERG bzw. von EDER-HECHT in Betracht.

Das Röhrensensitometer von LUTHER (*3*) besteht aus einer Reihe von Röhren (12), die auf einer Seite offen, auf der anderen Seite mit Metallplatten mit kreisrunden, verschieden weiten Öffnungen versehen sind. Belichtet wird durch die Öffnungen der Metallplatten, während die zu untersuchende photographische Schicht gegen die Öffnungen der Röhren liegt. Vor den Öffnungen der Metallplatten liegt zweckmäßig eine Milchglasscheibe, um das Licht diffus zu machen. Wachsen die Öffnungen der Platten, also auch die Belichtungen, um den Faktor $\sqrt{2}$, so ergibt ein System von 12 Röhren ungefähr eine vollständige Schwärzungskurve von der Schwelle der Schicht bis zu den höchsten

Schwärzungen bei normalen Gradationen. Das Röhrensensitometer ergibt eine Intensitätsskala, so daß es in seiner Wirkung den Faktor des Reziprozitätsgesetzes einschließt.

Die Kopiersensitometer von CHAPMAN JONES (*5*) und von GOLDBERG (*9*, 94ff.) verwenden verschieden geschwärzte Flächen zur Variation der Lichtintensität. Während das Sensitometer von CHAPMAN JONES stufenförmig ansteigt, steigt das Sensitometer von GOLDBERG kontinuierlich in Form eines Keils an.

Zur Herstellung eines GOLDBERG-Keils werden 3 Teile einer Lösung von 15 ccm Perltusche (Günther Wagner, Hannover) in 100 ccm Wasser und 4 Teile einer Lösung von 0,75 g Diaminblauschwarz (Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M.) in 100 ccm Wasser gemischt. Diese Lösung wird mit Gelatinelösung versetzt, so daß die fertige Farbstofflösung eine Gelatinekonzentration von 20% besitzt. Die fertige Farbstofflösung soll bei 1 mm Schichtdicke eine Dichte von 2,5 haben.

Die Farbgelatine wird zwischen zwei schwach gegeneinander geneigte Spiegelglasplatten, deren eine mit einer Eiweißlösung überzogen ist, gegossen. Nach dem Erstarren der Gelatine kann die mit Eiweiß überzogene Glasplatte abgehoben werden.

Zur Herstellung der Albuminlösung wird das Eiweiß eines möglichst frischen Eies mit dem 5fachen Volumen destillierten Wassers stark geschüttelt, mit ca. $^1/_4$% Phenol versetzt und $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbad auf 100° C erhitzt.

Je nach dem stärkeren oder schwächeren Anstieg des erhaltenen Schwärzungskeiles ist die Keilkonstante, das ist die Dichtezunahme je Zentimeter Länge des Keils, größer oder kleiner. Die Keilkonstante wird bestimmt, indem man zwei Streifen der gleichen photographischen Schicht in zwei verschiedenen Abständen von der gleichen Lichtquelle die gleiche Zeit unter dem Keil belichtet. Da man so das Verhältnis der beiden Lichtintensitäten kennt, kann durch Ausmessung der beiden Keilkopien am besten unter Bezugnahme auf Stellen gleicher Dichte die Keilkonstante ermittelt werden.

Graukeile dieser Art sind auch im Handel (ZEISS-Ikon-A.-G. Dresden).

Eine modifizierte Ausführungsform des GOLDBERG-Keils ist das Graukeilsensitometer von EDER (*14*)-HECHT (s. auch E. LEHMANN[1] [*3*]). Es ist ein auf Spiegelglas hergestellter Graukeil im Format 9 cm × 12 cm mit einer durchschnittlichen Keilkonstante von 0,401. Die Skala hat eine Millimeterteilung. Für je 2 Teilstriche = 2 mm steigt die Schwärzung um das 1,203 (ca. $\sqrt[4]{2}$)-fache an.

Ein Sensitometer, welches eine Zeitskala mit Hilfe einer maschinellen Einrichtung ergibt, ist das in der Technik viel gebrauchte SCHEINER-Sensitometer (vgl. EDER [*9*]). Es hat sich aus dem zuerst von HURTER und DRIFFIELD (vgl. A. JONES [*6*]) angewandten Sensitometer entwickelt.

Das Prinzip dieses Sensitometers ist eine rotierende Metallscheibe, aus der ein stufenförmiger Sektor ausgeschnitten ist. Hinter der Scheibe wird in einer Kassette der Plattenstreifen angebracht. Die einzelnen Belichtungsstufen, welche die SCHEINER-Scheibe ergibt, unterscheiden sich untereinander um den Faktor 1,27. Als Lichtquelle dient eine genau definierte Benzinlampe (SCHEINERsche Benzinlampe). Als Brennstoff soll Petroleumbenzin von 60—100° C Siedegrenze verwandt werden. Die Entfernung der Lichtquelle von der Kassette soll 1 m betragen. Die Zahl der Umdrehungen der Scheibe ist auf 100 pro Minute festgesetzt. Als Standardentwickler dient nach EDER (*9*)[2] ein Eisenoxalat-

[1] Kritische Bewertung des EDER-HECHT-Graukeils.

[2] Der Fe-Oxalatentwickler gibt keinen Nachbar- (EBERHARD-) Effekt (s. II, B, b, β, Nr. 75) und ist auch deshalb für sensitometrische Zwecke besonders geeignet.

entwickler bei einer Temperatur von 18° C und Entwicklungsdauer von 5 Minuten.

I. 400 ccm H_2O
100 g $K_2C_2O_4$

II. 300 ccm H_2O
100 g $FeSO_4$
1 g Zitronensäure.

Der Entwickler ist sehr empfindlich gegen Spuren von Fixiernatron. — Zum Gebrauch werden 4 Teile I mit 1 Teil II gemischt.

Zur Bestimmung der Schwärzungskurve sind 3 verschieden lange Belichtungen mit der Sektorscheibe notwendig. Dies ist deshalb erforderlich, weil die Sektorscheibe nicht derartig verschieden große Belichtungsintervalle zuläßt, daß zugleich Schwelle und höchste Schwärzen — die Lichtmengen müssen dabei im Verhältnis 1 : 10^6 variiert werden — auf einem Plattenstreifen aufgenommen werden können.

Einen Vergleich der sensitometrischen Systeme untereinander geben die folgenden Zahlen (aus Eggert [20] und Rahts). (Über die H.-u.D.-Zahlen s. S. 167.)

Tabelle 100. Empfindlichkeitsangaben photographischer Schichten in verschiedenen sensitometrischen Systemen.

Schwellenbelichtung mk.-sk.	Scheiner-Grade	Eder-Hecht-Grade	Hurter-und-Driffield-Zahl (H. u. D.)	Schwellenbelichtung mk.-sk.	Scheiner-Grade	Eder-Hecht-Grade	Hurter-und-Driffield-Zahl (H. u. D.)
1,26	1	43	0—100	0,088	12	71	100—200
0,99	2	46		0,069	13	74	
0,77	3	48		0,054	14	77	
0,61	4	50		0,042	15	80	200—400
0,47	5	53		0,033	16	82	
0,37	6	56		0,026	17	84	
0,29	7	58		0,021	18	86	400—700
0,23	8	61		0,016	19	88	
0,18	9	64		0,016	20	90	
0,14	10	66					
0,11	11	68					

Weitere Angaben über die relative Sensitometrie photographischer Schichten s. Band 2 dieses Handbuches.

Alle bisher besprochenen Methoden können für exakte wissenschaftliche Zwecke nicht oder nur zur Orientierung gebraucht werden. Sie berücksichtigen weder Absorption noch Reflexion der Schichten und vor allem ist die Definition der Lichtquelle entweder überhaupt nicht gegeben oder nicht eindeutig genug, um sichere Vergleiche unter den Messungen machen zu können.

Die einfachste und dabei exakteste Methode der Ermittelung der Schwärzungskurve besteht in der verschieden langen Belichtung von Flächen der zu untersuchenden Schicht mit monochromatischem Licht, dessen Intensität im absoluten Energiemaß gemessen ist. Die Flächen werden nicht zu klein gewählt (ca. 10 × 10 qcm), um möglichst Fehler, die durch Gußschwankungen verursacht werden, auszuschließen.

Bei den gebräuchlichsten Methoden der Strahlungsmessung wird die strahlende Energie in Wärme übergeführt und diese gemessen. Gewöhnlich werden als Meßinstrumente 1. die Thermosäule, 2. das Bolometer benutzt.

Die lineare Thermosäule nach Rubens (1) (s. auch W. Coblentz [1] und C. Leiss) (Abb. 95) besteht aus 10—20 Thermoelementen aus dünnen Drähten von Eisen und Konstantan. Die dem Licht zugewandten Lötstellen A tragen geschwärzte Silberplättchen zum Auffangen der Strahlung.

Bei dem Bolometer (s. O. Lummer [1] und F. Kurlbaum; E. Warburg [1], G. Leithäuser und E. S. Johansen; G. Leimbach [1]) wird die Änderung des

Widerstandes eines Platindrahtes, die durch die Wärme der absorbierten Strahlung hervorgerufen wird, gemessen. Um die Empfindlichkeit des Instruments möglichst groß zu machen, wird eine möglichst kleine Masse mit möglichst großer Oberfläche als Widerstandsdraht verwendet (gewalzter Wollastondraht, s. G. LEIMBACH [*1*, 158]).

Die Eichung der Thermosäule bzw. des Bolometers geschieht mit der als Normallichtquelle allgemein anerkannten Amylacetatlampe nach HEFNER-ALTENECK. Vorschriftsmäßige Lampen (Dochtdicke, Dochtfassung, Diopter zur Einregulierung der Flammenhöhe) stellt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Berlin, her.

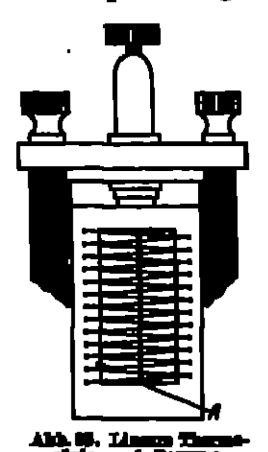


Abb. 95. Lineare Thermosäule nach RUBENS.

Der **Lichtstrom**, den eine solche Lichtquelle von 1 Hefnerkerze (HK.) pro Sekunde in die Einheit

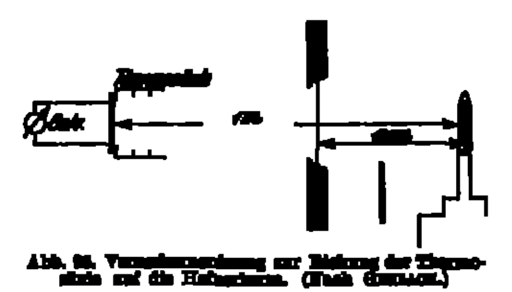


Abb. 96. Versuchsanordnung zur Eichung der Thermosäule auf die Hefnerkerze. (Nach GERLACH.)

des räumlichen Winkels entsendet, führt eine Lichtmenge von 1 **Lumensekunde** mit sich. Aus den Messungen von GERLACH (*1*) ist bekannt, daß

$$1 \text{ Lumensekunde} = 2{,}26 \cdot 10^{-5} \text{ cal.} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sek.}^{-1} = 9{,}5 \cdot 10^{2} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek.}^{-1}$$

entsprechen. Mit Hilfe des Wertes für die PLANCKsche Konstante

$$h = 1{,}56 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{sek.} = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sek.}$$

und für die in Frage kommende Schwingungszahl

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{17}\ \mu\mu \cdot \text{sek.}^{-1}$)
λ die Wellenlänge des Lichtes in $\mu\mu$

bedeutet, ist die Umrechnung der gemessenen Energie bzw. die Eichung der Thermosäule oder des Bolometers in Quanten ($h\nu$) möglich.

Die Versuchsanordnung für die Eichung der Thermosäule bzw. des Bolometers nach GERLACH (*1*) ist folgendermaßen (Abb. 96):

In 10 cm Abstand vor der Flammenmitte steht ein dreifaches Metalldiaphragma, durch Lederstückchen an den Ecken zusammengehalten, blank auf der Flammenseite und geschwärzt auf der Seite nach der Thermosäule. Der mittlere, scharfkantig gefeilte Ausschnitt des Diaphragmas hat eine Größe von 14 : 50 mm, der so justiert ist, daß seine Mitte exakt auf der Verbindungslinie von Flammenmitte und Thermosäulenmitte liegt. Die Eigenstrahlung des Flammenrohres wird vernachlässigt, reflektierte Strahlung vom Lampengefäß wird durch geeignete Schirme abgeblendet. Desgleichen wird durch Verhängung mit schwarzen Tüchern vermieden, daß an den Zimmerwänden reflektierte Strahlung zur Thermosäule gelangen kann. Die **Hefnerlampe** wird zweckmäßig auf einen vom Beobachtungsplatz leicht verschiebbaren Schlitten aufgestellt. Die Flammen-

höhe wird mit einem dicht neben dem Beobachtungsfernrohr des Galvanometers stehenden Kathetometer eingestellt.

Als **Galvanometer** kann im allgemeinen ein Diesselhorstsches Spiegelgalvanometer Verwendung finden. Sehr geeignet ist auch das Schleifengalvanometer von Zernike, dessen Ausschlag aperiodisch ist und daher sehr bequeme Ablesungen gestattet. Als empfindlicheres Galvanometer kommt z. B. ein Eisenpanzergalvanometer nach Paschen in Betracht.

Eine „räumliche" Thermosäule zur gesonderten Messung der durchgelassenen und reflektierten Energie auf energetischem Wege wurde von Eggert und Noddack konstruiert (vgl. S. 97).

Die Umrechnungswerte von 1 Lumensekunde für verschiedene vielgebrauchte Wellenlängen in verschiedenen Energieeinheiten enthält Tabelle 101.

Tabelle 101. **Umrechnungstabelle von Quanten ($h\nu$) in cal und erg, sowie von der Lumensekunde in Quanten ($h\nu$) für verschiedene Wellenlängen.**

λ	Es entspricht 1 $h\nu$		1 Lumensekunde entspricht folgender Zahl Quanten $h\nu$
$\mu\mu$	cal	erg	pro sek. u. qcm
644	$7{,}29 \cdot 10^{-20}$	$3{,}05 \cdot 10^{-12}$	$3{,}10 \cdot 10^{14}$
579	$8{,}10 \cdot 10^{-20}$	$3{,}38 \cdot 10^{-12}$	$2{,}79 \cdot 10^{14}$
577	$8{,}11 \cdot 10^{-20}$	$3{,}40 \cdot 10^{-12}$	$2{,}79 \cdot 10^{14}$
546	$8{,}56 \cdot 10^{-20}$	$3{,}59 \cdot 10^{-12}$	$2{,}64 \cdot 10^{14}$
492	$9{,}52 \cdot 10^{-20}$	$3{,}99 \cdot 10^{-12}$	$2{,}38 \cdot 10^{14}$
436	$10{,}75 \cdot 10^{-20}$	$4{,}47 \cdot 10^{-12}$	$2{,}10 \cdot 10^{14}$
405	$11{,}58 \cdot 10^{-20}$	$4{,}85 \cdot 10^{-12}$	$1{,}95 \cdot 10^{14}$
365	$12{,}60 \cdot 10^{-20}$	$5{,}07 \cdot 10^{-12}$	$1{,}76 \cdot 10^{14}$

54. Die Darstellung und allgemeine Aussagen der Schwärzungskurve (sensitometrische Begriffe[1]). Die Darstellung der Schwärzungskurve kann auf verschiedene Weise geschehen. Auf der x-Achse werden im allgemeinen für den praktischen Gebrauch die Belichtungen nicht direkt, sondern logarithmisch aufgetragen; diese Darstellungsart trägt dem zahlenmäßig großen Umfang der vorkommenden Belichtungswerte (1 : 10⁶) Rechnung. Für wissenschaftliche Betrachtungen, vor allem für den Charakter der Schwärzungskurve an sich, ist die Darstellungsweise mit direkten Belichtungswerten sehr instruktiv, so daß sie durchaus hervorzuheben ist.

Auf der y-Achse werden die Dichten $\left(\lg \frac{J_0}{J}\right)$, Silbermengen, Kornzahlen usw. direkt aufgetragen.

Aus der Schwärzungskurve läßt sich die Empfindlichkeit und Gradation, d. h. die Wiedergabe der Tonabstufung eines gegebenen Objektes erkennen.

In dem Begriff „Empfindlichkeit" steckt sowohl der „Schwellenwert" (d. h. der Belichtungswert, bei dem die geringste wahrnehmbare Schwärzung entwickelt wird), als auch die Gradation der Schicht. Um die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht zu charakterisieren, genügt also nicht die Angabe nur des einen oder des anderen Wertes. (Häufig wird in der Praxis allein der Schwellenwert angegeben.) Diese Verknüpfung der Begriffe läßt sich sehr instruktiv durch Betrachtung der Abb. 97 erläutern.

Die Abb. 97 stellt die Schwärzungskurven zweier photographischer Schichten dar, von denen die eine hohe Schwelle und flache Gradation (sehr differenzierte Wiedergabe von Tonabstufungen, Porträtschichten), die andere eine niedrige Schwelle und steile Gradation (weniger differenzierte Wiedergabe von Tonabstufungen) besitzt. Beide Kurven überschneiden sich bei einer bestimmten Belichtung, wie es in der Praxis tatsächlich oft vorkommt (vgl. Abb. 112). In dem Beleuchtungsintervall vor dem Schnittpunkt ist nun die flachere Schicht, mit der höheren Schwelle die empfindlichere, während in dem Belichtungsgebiet hinter dem Schnittpunkt die steilere Schicht mit der niedrigeren Schwelle die größere Empfindlichkeit besitzt. Dabei ist die Empfindlichkeit der Schichten bei

[1] Über weitere sensitometrische Begriffe s. Kapitel III, A, b, Nr. 108, S. 110.

einer bestimmten Belichtung proportional der entwickelbaren Schwärzung gesetzt, wie dies dem Begriff der Empfindlichkeit entspricht.

Zur Charakterisierung des Schwellenwertes ist hervorzuheben, daß bereits ABEGG (6) und IMMERWAHR erkannten, daß unterhalb der Schwelle sehr wohl schon eine Lichtwirkung bzw. Entwicklung stattfindet und daß Schwärzungen weit unter dem Schwellenwert durch mikroskopisches Auszählen der entwickelten Silberkörner gemessen werden können. Mithin stellt die Schwelle nur einen physiologisch begrenzten Wert dar, der weitgehend von den Versuchsbedingungen und dem Beobachter abhängt.

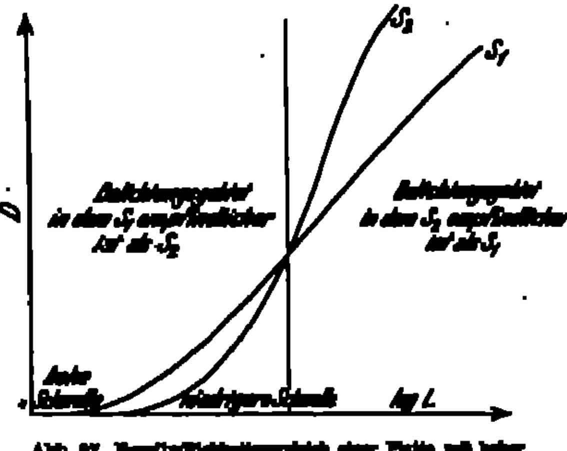


Abb. 97. Empfindlichkeitsvergleich einer Platte mit hoher Schwelle und flacher Gradation (S_1) mit einer Platte geringerer Schwelle und steiler Gradation (S_2).

In neuerer Zeit haben NODDACK (8), STRUVE und SCHWEYER mit Hilfe des Mikroskops und bei Messung der eingestrahlten Energie im absoluten Maß gezeigt, daß man durch Auszählen der entwickelten Körner imstande ist, die Schwelle um das 20—30fache zu unterschreiten.

Als Versuchsplatte wurde eine möglichst hochempfindliche Platte benutzt. Die Körner wurden auf Photogrammen (240mal) ausgezählt. Tabelle 102 gibt die Resultate zweier Versuchsreihen wieder. —

Tabelle 102.

Zählung entwickelter Körner unterhalb der Schwelle einer photographischen Schicht.
(Hochempfindliche Porträtschicht. — Agfa-„Spezial".)

Lichtmenge pro qcm (Lumensekunden)	Lichtmenge $h\nu$ pro qcm	Zahl der Lichtkörner pro qcm	Prozent mehr als Dunkelkörner	
$107,4 \cdot 10^{-6}$	$215 \cdot 10^{9}$	$4,17 \cdot 10^{5}$	44	Schwelle
$53,4 \cdot 10^{-6}$	$107 \cdot 10^{9}$	$4,03 \cdot 10^{5}$	31	
$26,8 \cdot 10^{-6}$	$54 \cdot 10^{9}$	$4,04 \cdot 10^{5}$	19	
$13,4 \cdot 10^{-6}$	$27 \cdot 10^{9}$	$3,33 \cdot 10^{5}$	14	
$6,7 \cdot 10^{-6}$	$13 \cdot 10^{9}$	$3,64 \cdot 10^{5}$	9	
$157,8 \cdot 10^{-6}$	$327 \cdot 10^{9}$	$10,8 \cdot 10^{5}$	77	
$78 \cdot 10^{-6}$	$164 \cdot 10^{9}$	$7 \cdot 10^{5}$	50	Schwelle
$39 \cdot 10^{-6}$	$82 \cdot 10^{9}$	$5,0 \cdot 10^{5}$	35	
$19,5 \cdot 10^{-6}$	$41 \cdot 10^{9}$	$3,4 \cdot 10^{5}$	24	
$10 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{9}$	$2,2 \cdot 10^{5}$	15	
$5 \cdot 10^{-6}$	$10,2 \cdot 10^{9}$	$1,3 \cdot 10^{5}$	8	
$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{9}$	$0,9 \cdot 10^{5}$	6	
$1,25 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{9}$	—	—	

Es ist oft versucht worden, die Empfindlichkeit und Gradation zahlenmäßig zu definieren.

Am bekanntesten ist der Versuch von HURTER (1) und DRIFFIELD. Diese Forscher führten den Begriff der **Inertia** ein. Die Inertia ist definiert als die Lichtmenge, welche man auf der Abszisse findet, wenn man den geraden Teil der Schwärzungskurve nach unten verlängert und mit der Abszisse zum Schnitt bringt (Abb. 98). Die Empfindlichkeit (E) einer Schicht ergibt sich dann als umgekehrt proportional der Inertia (i)

$$E = \frac{\text{konst}}{i}.$$

(Es ist konst = 34, wenn i in dem festgelegten Koordinatensystem in log M.K.S. gemessen wird.)

Die Proportionalitätskonstante ist durch die Belichtungsbedingungen gegeben.

Durch diese Empfindlichkeitsangabe wird bis zu einem gewissen, allerdings nur angenäherten Grade der Schwellenwert und die Gradation zugleich charakterisiert (vgl. Tabelle 100 S. 168).

Notwendig für die Allgemeingültigkeit der Hurter-und-Driffield-Zahlen sind allerdings völlig gleiche Entwicklungsbedingungen, eine Forderung, deren einheitliche Erfüllung bisher nicht durchgeführt wurde. Hurter und Driffield (*1*) (s. a. Sheppard [*14*, 307] und Mees) fanden zwar, daß die Inertia weitgehend unabhängig von den Entwicklungsbedingungen ist, doch konnten diese Beobachtungen nicht allgemein bestätigt werden (s. z. B. J. M. Eder [*9*, 206ff. und 239]).

Ein weiterer Übelstand des Inertiasystems von Hurter und Driffield ist die Eigenart der Schwärzungskurven gewisser Emulsionstypen, keinen ausgesprochenen geraden Teil zu zeigen, so daß sich die Inertialinie nicht eindeutig bestimmen läßt.

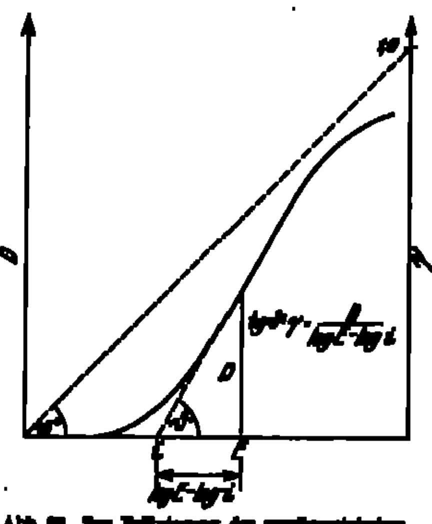


Abb. 98. Zur Erläuterung des sensitometrischen Systems von Hurter u. Driffield. (Näheres s. Text.)

Von Hurter und Driffield stammt auch der viel gebrauchte Begriff: der γ-Wert einer Emulsion. Der γ-Wert ist durch den Tangens des Winkels ϑ, welcher die Inertialinie mit der x-Achse bildet, definiert (s. Abb. 98). Er charakterisiert also speziell die Steilheit der Schwärzungskurve. Da der γ-Wert auch von der Entwicklungsdauer abhängt, so kann er als Maß für die Entwicklung gelten. Hurter und Driffield nennen daher die Tangente des Winkels ϑ auch Entwicklungsfaktor. Die entwickelte Dichte, $\operatorname{tg}\vartheta$, die Belichtung und die Inertia sind für den geraden Teil der Schwärzungskurve durch folgende Beziehung verbunden:

$$D = \operatorname{tg}\vartheta\,(\lg E - \lg i) = \gamma \cdot \lg \frac{E}{i}\,.$$

Bei der Darstellung der Schwärzungskurve ist unter Umständen der Schleier der Emulsion, d. h. die Schwärzung, welche die Schicht in unbelichtetem Zustand bei der Entwicklung ergibt, zu berücksichtigen.

Der Schleier wird vielfach durch gleichmäßiges Abziehen von allen Schwärzungen korrigiert. Dieses Verfahren ist jedoch, worauf zuerst Sheppard (*14*, 66 und 67) und Mees hinwiesen, nicht exakt und verzerrt die eigentliche, durch die (primäre) Lichtwirkung verursachte Schwärzungskurve.

Für jede Belichtung kommen für den Schleierabzug nur die nicht durch Licht entwickelbar gemachten Bromsilberkörner in Betracht (s. Mudrovčić [*1*, 96]).

Es sei S die Anzahl der Schleierkörner bei der Belichtung 0, n die Anzahl aller entwickelten Körner bei der Belichtung e und N die Zahl der vorhandenen Bromsilberkörner. Dann soll die wahre, korrigierte Schwärzung (s) definiert sein durch:

$$s = n - S_{korr}\,. \tag{1}$$

Der korrigierte, abzuziehende Schleier soll definiert sein durch:

$$S_{korr} = \frac{N - s}{N} \cdot S\,, \tag{2}$$

entsprechend der obigen Erkenntnis, daß bei einer bestimmten Belichtung nicht mehr alle Schleierkörner (S) als Schleier anzusprechen sind, sondern nur noch die, welche nicht auch durch die Lichtwirkung entwickelbar gemacht worden sind $\left(\frac{N-s}{N}\right)$.

Gleichungen (1) und (2) zusammengefaßt ergeben

$$s = N \frac{n-S}{N-S}\,[1], \tag{3}$$

worin sämtliche Größen N, n, S meßbar sind. Man kann das gewonnene Resultat in erster Annäherung auch auf Dichtemessungen übertragen. Man erhält dann:

$$D_{korr} = \frac{D-S}{D_{max}-S} D_{max}, \tag{4}$$

worin also

D_{korr} die korrigierte Dichte,
D die gemessene Dichte,
S die gemessene Schleierdichte an unbelichteter Stelle,
D_{max} die maximale Dichte der Platte

bedeutet.

Bei der Einführung der Dichten an Stelle der Kornzahlen ist allerdings mit Vorsicht zu verfahren, da die Deckkraft des Schleiersilbers sehr verschieden von der des normalen entwickelten Silbers sein kann (vgl. Tabelle 61, S. 83).

Als „Schleierfaktoren" $\left(\frac{N-s}{N}\right.$, Gl. 2$\left.\right)$ in Abhängigkeit von der optischen Dichte ergaben sich für eine mittelempfindliche Schicht (Agfa-„Tiefdruck") die Zahlen der Tabelle 108.

Tabelle 108. Schleierfaktor $\frac{N-s}{N}$ in Abhängigkeit von der optischen Dichte. (Agfa-„Tiefdruck".)

Dichte	Schleierfaktor	Dichte	Schleierfaktor
0,00	1,00	2,00	0,65
0,50	1,00	3,00	0,45
0,75	0,90	4,00	0,25
1,00	0,85		

In einer neueren Arbeit beschäftigt sich weiterhin PRITCHARD (1) mit der Schleierkorrektion. Er findet, daß die Formel (4) bei sehr großen Schleierdichten, d. h. bei sehr langen Entwicklungszeiten im unteren Teil der Schwärzungskurve zu Überkorrektionen führt, so daß negative Dichten resultieren.

Da indessen, wie offenbar ist, nie s, die Anzahl entwickelter Körner in irgendeinem belichteten Gebiet, kleiner sein kann als die Zahl der Schleierkörner,

---

[1] Eine Modifikation der Gleichung (3) schlug WILSEY (5) vor, indem er den korrigierten, abzuziehenden Schleier folgendermaßen ansetzt:

$$S_{korr} = \frac{N-n}{N} \cdot S \quad \text{statt} \quad S_{korr} = \frac{N-s}{n} S.$$

Gleichung (3) geht somit über in:

$$s = n - \frac{N-n}{N} S.$$

Daß in diesem Ansatz ein prinzipieller Fehler steckt, zeigt sich am klarsten, wenn man die Grenzwerte von n einsetzt. Während Gleichung (4) die sinngemäßen Werte für s liefert:

$$\text{für } n = S \text{ ist } s = 0$$
$$n = N \text{ ist } s = N$$

ergibt die obige Gleichung von WILSEY

$$\text{für } n = S \text{ den Wert } s = \frac{S^2}{N},$$

der offenbar keinen physikalischen Sinn hat.

im unbelichteten Gebiet, somit nie negative Schwärzungen resultieren können, muß eine fehlerhafte Anwendungsweise der Beziehung (3) vorliegen.

Wieweit die Unstimmigkeiten vielleicht auf die **abnorme Deckkraft** des Schleiersilbers (auf die auch PRITCHARD hinweist) bzw. auf die Anwendung von (4) statt (3) zurückgeführt werden kann, ist nicht untersucht worden.

Eine Anwendung der Schleierkorrektionsformel (4), S. 168, ist zugleich mit einem Beispiel für die **Wirkung der Entwicklungsdauer** auf die Schwärzungskurve in Tabelle 104 bzw. Abb. 97 (s. W. MEIDINGER [*1*, 98]) wiedergegeben.

Tabelle 104. **Einfluß der Entwicklungsdauer auf die Schwärzungskurve. Anwendung der Schleierkorrektionsformel** (Agfa-„Tiefdruck").

Entwicklungsdauer Minuten	Schleier gemessen	Logarithmus der Belichtungszeit								
		0,4			0,9			1,4		
		Dichte gemessen	Schleier korr.	Dichte korr.	Dichte gemessen	Schleier korr.	Dichte korr.	Dichte gemessen	Schleier korr.	Dichte korr.
1	0,05	0,075	0,05	0,02	0,15	0,05	0,10	0,30	0,05	0,25
2	0,08	0,125	0,08	0,045	0,225	0,08	0,15	0,48	0,08	0,40
4	0,13	0,20	0,13	0,070	0,385	0,13	0,26	0,70	0,12	0,58
8	0,21	0,30	0,21	0,090	0,535	0,21	0,32	1,08	0,18	0,94
16	0,31	0,425	0,31	0,115	0,725	0,75	0,48	1,32	0,25	1,07
32	0,43	0,575	0,43	0,145	0,875	0,38	0,50	1,57	0,32	1,25
64	0,52	0,675	0,52	0,155	0,975	0,48	0,50	1,06	0,38	1,27
		1,9			2,6			3,4		
1	0,05	0,45	0,05	0,40	0,60	0,05	0,55	0,80	0,04	0,76
2	0,08	0,70	0,07	0,63	1,00	0,07	0,93	1,30	0,064	1,24
4	0,13	1,05	0,11	0,94	1,55	0,09	1,46	1,98	0,09	1,89
8	0,21	1,50	0,16	1,34	2,12	0,12	2,00	2,75	0,11	2,64
16	0,31	1,95	0,20	1,75	2,75	0,16	2,59	3,55	0,11	3,44
32	0,43	2,25	0,26	1,99	3,12	0,19	2,93	4,0	0,10	3,90
64	0,52	2,25	0,31	1,94	3,20	0,22	2,98	4,1	0,13	3,97

Die Schwärzungskurve wird also mit zunehmender Entwicklungszeit steiler und die maximale Schwärzung wird größer. Im allgemeinen ist nach 10 Minuten der Grenzwert praktisch erreicht.

Schließlich ist bei der Feststellung der Schwärzungskurve außer der Entwicklerzusammensetzung und Temperatur, deren Besprechung in das folgende Kapitel „Entwicklung" (II, C, b) gehört, noch die **Durchmischung der Entwicklerflüssigkeit** während des Entwickelns zu beachten.

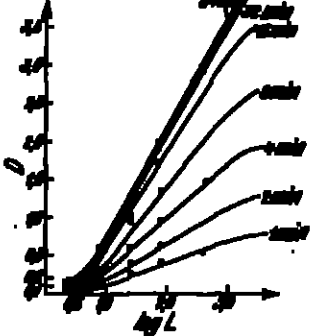


Abb. 97. Abhängigkeit des Verlaufs der Schwärzungskurve von der Entwicklungsdauer. — Anwendung einer Schleierkorrektionsformel. (Vgl. Tabelle 104.)

Zahlenmäßige Beobachtungen über dieses Problem sind in Arbeiten von SHEPPARD (*9* und *10*) und ELLIOTT enthalten.

Bereits SHEPPARD (*14*, 28) und MEES hatten für ihre Untersuchungen einen Entwicklungsapparat konstruiert, um die Verschiedenheit der Entwicklung, wie sie beim manuellen Bewegen der Entwicklerflüssigkeit leicht eintritt, auszuschalten. Im Prinzip verwandten sie einen Thermostaten, in den Bechergläser zu 100 ccm bzw. zu 200 ccm Inhalt eingesetzt waren. In jedem Becherglas wurde ein Plattenstreifen 2,5 cm × 10,8 cm bzw. 3,8 cm × 10,8 cm entwickelt. Dabei wurden die Plattenstreifen, die mittels eines Halters an einer rotierenden Welle zentrisch befestigt waren, in Drehung versetzt. Um Unregelmäßigkeiten bei der Entwicklung, die durch verschiedenartige Quellung

der Schicht bzw. Eindringen des Entwicklers hervorgerufen werden, zu umgehen, wurden die Plattenstreifen erst 2 Minuten in destilliertem Wasser, dann im Entwickler und schließlich noch 1 Minute in destilliertem Wasser auf die beschriebene Weise bewegt.

Sheppard und Elliott verfuhren bei ihren Arbeiten in umgekehrter Weise, indem sie den Filmstreifen (es wurden nur Porträtfilme zu den Versuchen verwandt) ruhen ließen und die Entwicklerflüssigkeit bewegten. Die Filmstreifen wurden auf einer runden Trommel so befestigt, daß die Schichtseite dem Innern des zylindrischen Entwicklungsgefäßes zugewandt war. Die Durchmischung der Entwicklerflüssigkeit wurde von einem schraubenförmigen Rührer bewirkt.

Die Strömung in dem durchgerührten Entwickler wurde festgestellt, indem kleine Stückchen Stoff und Tropfen einer Farbstofflösung in die Flüssigkeit hineingebracht wurden. Es ergab sich, daß die Strömungsgeschwindigkeit pro-

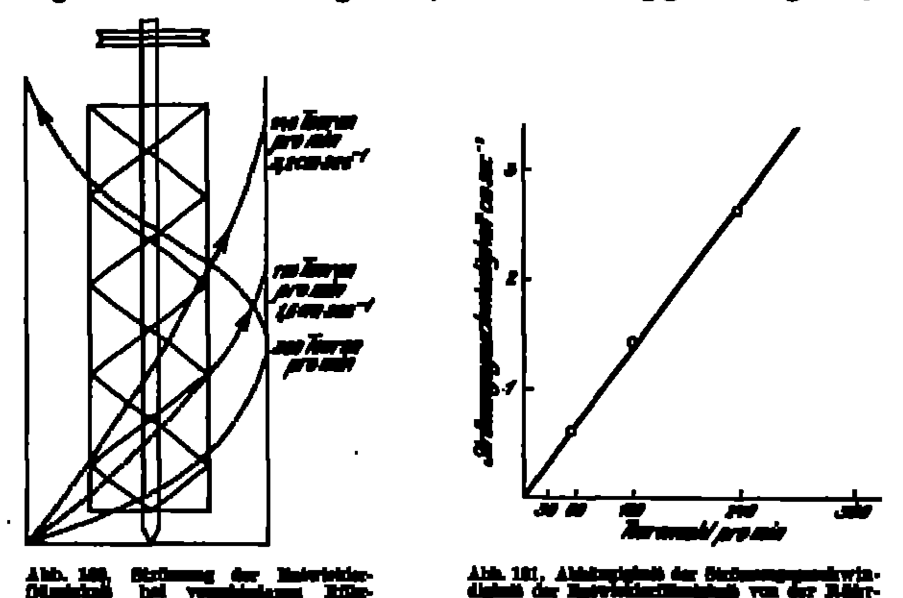


Abb. 100. Strömung der Entwicklerflüssigkeit bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. (Nach Sheppard u. Elliott; vgl. Abb. [illegible].)

Abb. 101. Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit der Entwicklerflüssigkeit von der Rührgeschwindigkeit im Apparat von Sheppard u. Elliott.

portional der Rührgeschwindigkeit, d. h. der Tourenzahl pro Sekunde des Rührers, gesetzt werden kann.

In Abb. 100 sind die verschiedenartigen Strömungsrichtungen bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten dargestellt. In Abb. 101 ist die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit der Entwicklerflüssigkeit von der Rührgeschwindigkeit wiedergegeben.

In der Praxis kommen gewöhnlich höchstens Strömungsgeschwindigkeiten bis 2,5 cm · sek.$^{-1}$ vor, während bei der kontinuierlichen Entwicklung von Kinofilms der Film mit einer Geschwindigkeit von ca. 15 cm · sek.$^{-1}$ bewegt wird. Untersucht wurde bis zu einer Geschwindigkeit von 40 cm · sek.$^{-1}$.

Die Zusammensetzung der Entwickler entsprach folgender Vorschrift:

Entwicklersubstanz . . . 1/20 molar
Na_2CO_3 . . . . 50 g
Na_2SO_3 . . . . 50 g } pro 1000 ccm.

Als wichtigstes Ergebnis fanden Sheppard und Elliott, daß die Steilheit der Schwärzungskurve, der γ-Wert, von der Bewegung der Entwicklerflüssigkeit

abhängig ist, und zwar bei verschiedenen Entwicklern verschiedenartig. In den folgenden Abb. 102—105 ist der γ-Wert der Schwärzungskurven (sämtlich von Eastman-Porträtfilm) als Funktion der Rührintensität aufgetragen. Wie ersichtlich ist, hat der γ-Wert ein Maximum bei Rührgeschwindigkeiten von ca. 700 Umdrehungen pro Sekunde des Rührers. Hydrochinon (Abb. 105) verhält

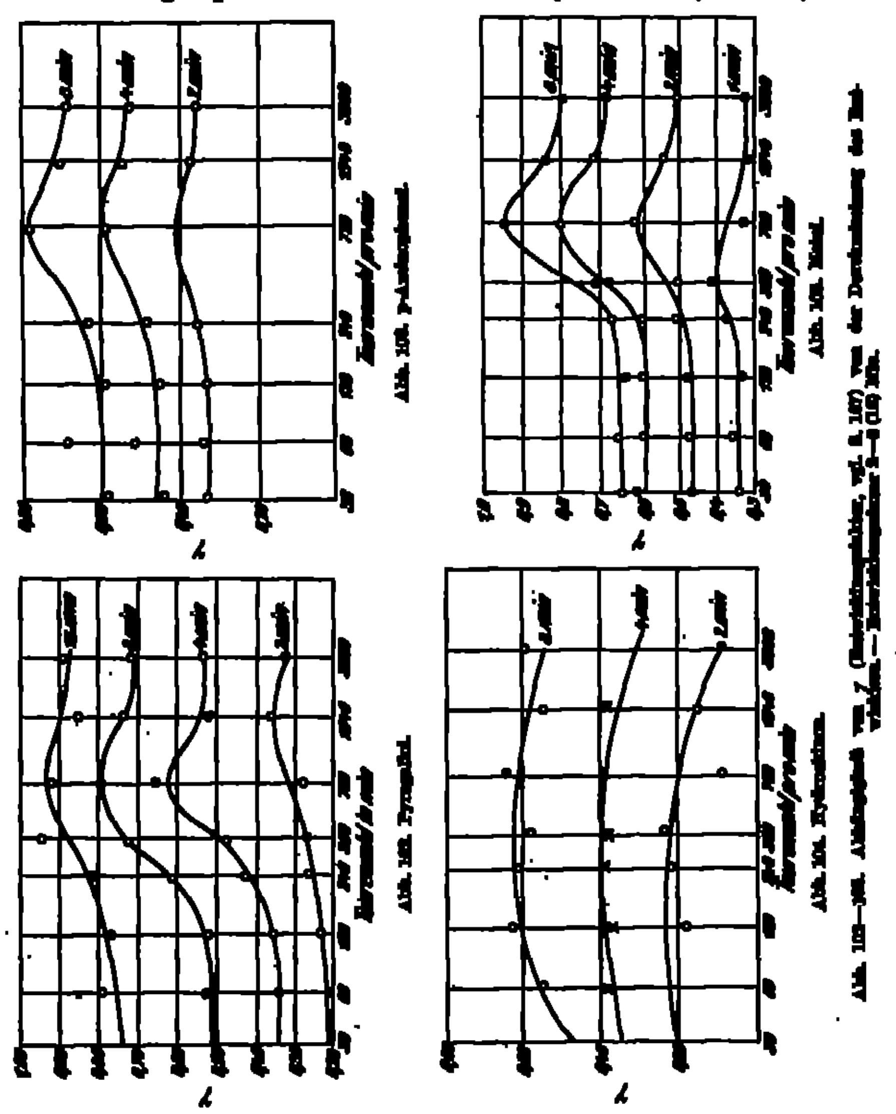


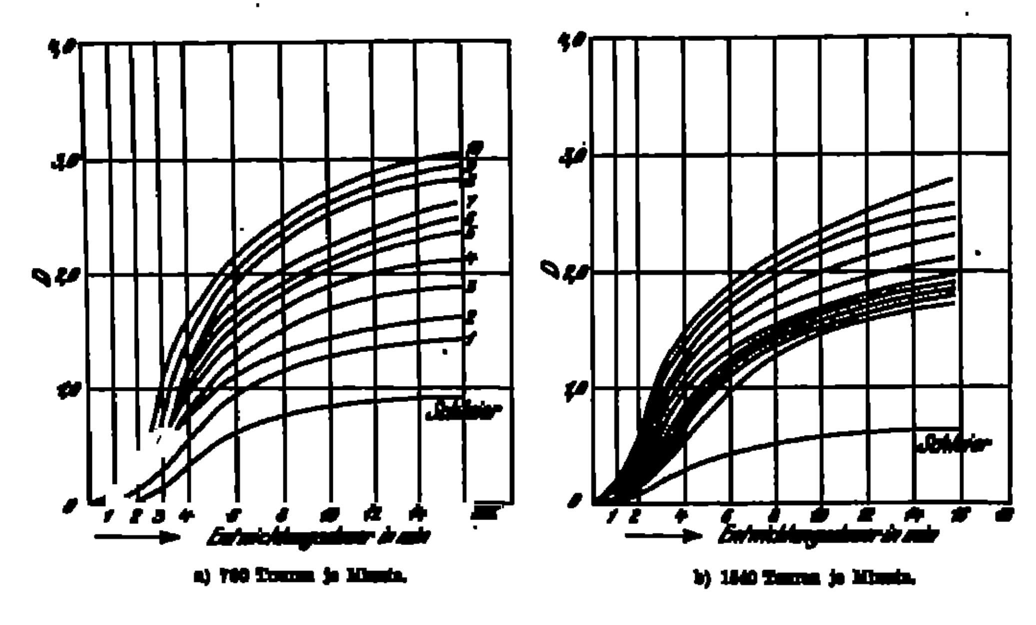
Abb. 102. p-Aminophenol. Abb. 103. Metol. Abb. 104. Pyrogallol. Abb. 105. Hydrochinon.

Abb. 102—105. Abhängigkeit von γ (Gradationsfaktor, vgl. S. [illegible]) von der Durchmischung des Entwicklers. — Entwicklungsdauer [illegible] Min.

sich etwas anders als die anderen Entwicklersubstanzen, indem das Maximum weniger steil ist.

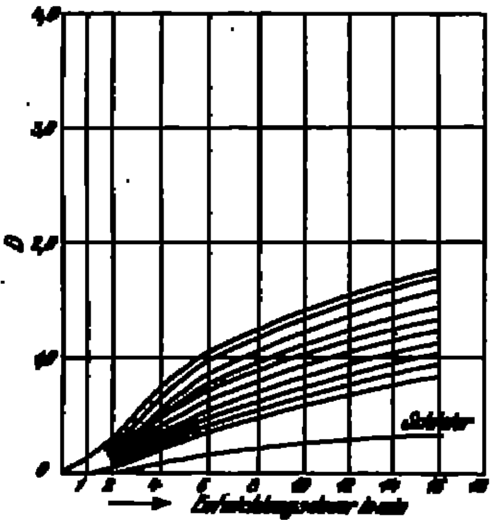
Trägt man die entwickelten Schwärzungen bei einer bestimmten Belichtung in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit auf, so erhält man die Abb. 106—109. Für Hydrochinon sind auch verschiedene Rührgeschwindigkeiten angegeben (106a—c). Bei den anderen Entwicklersubstanzen ergeben sich für die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten ähnliche Kurven.

Vergleicht man untereinander die Kurven der Abb. 106b, 107, 108 und 109, so ergibt sich bezüglich der *Induktionsperiode*, d. h. der Durchbiegung der Kurven im unteren Teil folgende Reihenfolge für die Entwicklersubstanzen:



a) 760 Touren je Minute.

b) 1540 Touren je Minute.



c) [illegible] Touren je Minute.

Abb. 110a—c. Zunahme der Schwärzung mit der Entwicklungsdauer bei verschiedener Durchmischung (Rührung) des Entwicklers. — Jede Kurve für eine Belichtung. (1—10: verschiedene Photometerstufen.) Hydrochinon.

Hydrochinon → p-Aminophenol → Pyrogallol → Metol. Während bei Hydrochinon die Induktionsperiode sehr ausgesprochen ist, tritt sie beim Aminophenol nur noch wenig hervor und verschwindet beim Metol (Monomethylparaminophenolsulfat) gänzlich. In dieser Induktionsperiode, die unabhängig von der Rührung ist, kommt die Eigenart der einzelnen Entwickler, nach der sie in der Praxis in Rapidentwickler und langsame Entwickler (s. A. WATKINS [1]) eingeteilt werden, zum Ausdruck.

Eine Erklärung für die oben gefundene Art der Abhängigkeit des γ-Wertes von der Rührgeschwindigkeit ist bisher nicht gegeben worden. Daß andererseits rein qualitativ der γ-Wert von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist, ist einleuchtend, sofern man bedenkt, daß bei der Entwicklung, d. h. bei der Reduktion des AgBr zu Ag, den Entwicklungsvorgang hemmendes Bromkalium entsteht und daß dessen Konzentration bei starker Bewegung der Entwicklungsflüssigkeit

schneller in der Oberfläche der Schicht durch Eindiffundieren von frischem Entwickler verringert wird, als bei geringerer Bewegung oder gar bei Stagnieren der Flüssigkeit.

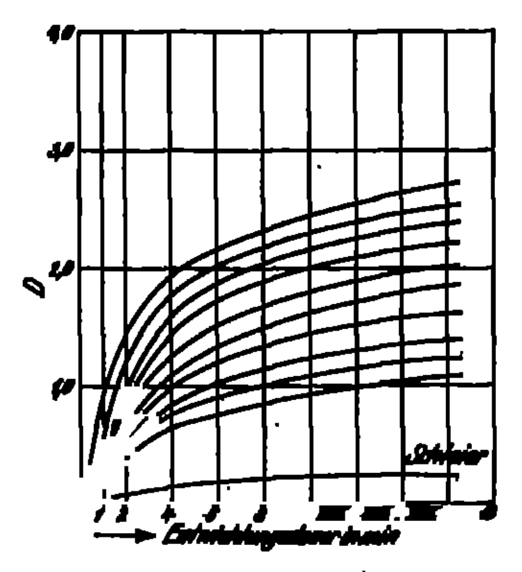


Abb. 107. p-Aminophenol. — 1540 Touren je Minute.

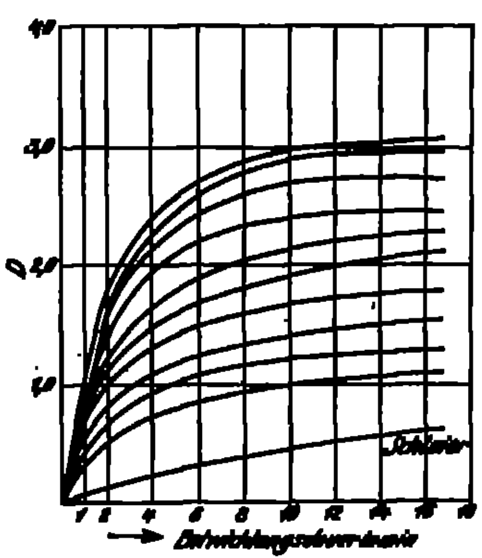


Abb. 108. Metol. — 1540 Touren je Minute.

Abb. 107—109. Zunahme der Schwärzung mit der Entwicklungsdauer und bei verschiedenen Entwicklern bei intensiver Durchmischung (Rührung) der Entwicklerflüssigkeit. Jede Kurve für eine Belichtung.

β) Die Gestalt der Schwärzungskurve.

55. Die Schwärzungskurve der Lichtstrahlen. Die Schwärzungskurve, welche bei Bestrahlung der Bromsilbergelatineschichten mit Lichtstrahlen erhalten wird, hat die Form eines lateinischen „S", und zwar sowohl bei Auftrag der logarithmischen als auch der numerischen Belichtung. In Abb. 110 und 111 sind Beispiele solcher Kurven dargestellt.

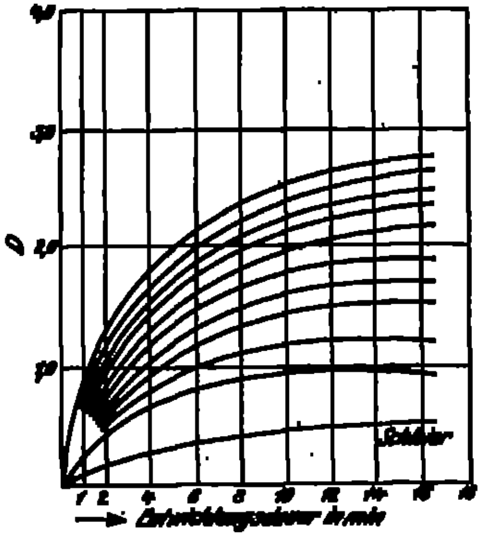


Abb. 109. Pyrogallol. — 1540 Touren je Minute.

Aus der Form der Schwärzungskurve ergibt sich, wie in den Abb. 110 und 111 eingezeichnet ist, die Einteilung in folgende Kurvenabschnitte:

1. Gebiet der Unterexposition. — Die *S*-Kurve ist gegen die *x*-Achse konvex durchgebogen; dieser Teil wird auch „Durchhang" der *S*-Kurve genannt.

2. Gebiet der normalen Exposition. — Gerader Teil der *S*-Kurve (Inertia-Linie).

3. Gebiet der Überexposition. — Die Schwärzungskurve biegt um, d. h. die entwickelten Dichten steigen nicht mehr proportional mit dem Logarithmus

des Belichtungswertes an. Das Belichtungsintervall, in dem die Schwärzung nicht mehr ansteigt, wird „neutrale Zone" genannt (Umkehrpunkt der Kurve).

4. Gebiet der Solarisation. — Die Schwärzungen sind kleiner als die maximal entwickelbaren.

5. Gebiet der zweiten Umkehr. — Ist die Belichtung der Schicht so stark, daß bereits durch die primäre Photolyse (also ohne Entwicklung) ein größerer Bruchteil des AgBr in Ag und Br_2 zerlegt wird, so wird durch die direkte Schwärzung wieder eine größere Dichte als im Solarisationsgebiet erreicht.

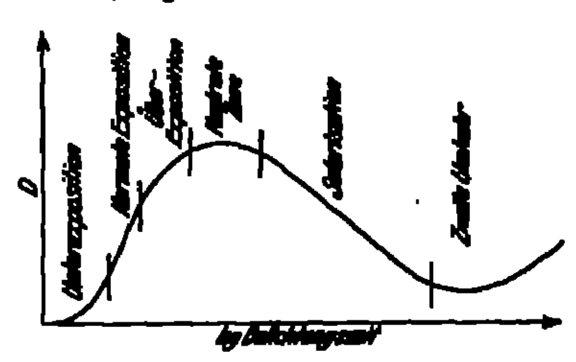


Abb. 110. Typus einer logarithmischen Schwärzungskurve bei Einwirkung von Licht.

Diese Einteilung gilt sowohl für die logarithmische als auch für die numerische Kurve (Abb. 111). Hervorzuheben ist, daß auch die numerische Kurve das Gebiet der Unterexposition zeigt (vgl. Tab. 102 und 103, Spalte 1 und 7, S. 203 und 204). Hieraus geht hervor, daß die Schwärzung im Gebiet der Unterexposition superproportional mit der Belichtung ansteigt, oder anders ausgedrückt: daß die Schwärzungskurve keine reine Exponentialfunktion ist. Aus der logarithmischen Kurve ist dies nicht zu ersehen, weil hier der untere Teil der Kurve verzerrt wird. — In logarithmischer Darstellung zeigt sowohl eine reine Exponentialkurve als auch eine Exponentialkurve mit anfänglichem Durchhang ein superproportionales Ansteigen im unteren Teil.

Abb. 111. Typus einer numerischen (nichtlogarithmischen) Schwärzungskurve bei Einwirkung von Licht.

Abb. 112 (aus [illegible] [30] und [illegible]) zeigt eine Anzahl Schwärzungskurven von verschiedenen Emulsionen aus der Praxis. Wie man sieht, ist es heute möglich, die Gradation durch die Leitung des Emulsionierungsprozesses weitgehend zu variieren und den verschiedenen praktischen Bedürfnissen anzupassen.

Die naturgetreue Wiedergabe von Tonabstufungen wird durch eine geradlinige logarithmische Schwärzungskurve, die gegen die x-Achse unter einem Winkel von 45° geneigt ist, erhalten, wenn im Maßstab der Koordinaten dem Belichtungswert 1,0 die Schwärzung 1 entspricht.

Näheres über das Problem der naturgetreuen Helligkeitswiedergabe durch den photographischen Prozeß ist in Kapitel III, A, b, S. 378 ff. mitgeteilt. Da der photographische Prozeß über das Negativ geht, von dem erst das Positiv erhalten wird, spielen für die Wiedergabe sowohl die sensitometrischen Eigenschaften des Negativmaterials als auch die des Positivmaterials eine Rolle. Beide Materialien müssen sich offenbar in ihren photographischen Eigenschaften einander anpassen, um eine naturgetreue Abstufung im Positiv zu ergeben.

Umfangreiche Bestimmungen von Schwärzungskurven bei Messung der Belichtung im **absoluten Energiemaß** sind von LEIMBACH (*1*) gemacht worden. Für die Schwellenwerte ergaben sich folgende (auffallende — nicht absorbierte!) Lichtmengen für verschiedene Platten ($\lambda = 450\ \mu\mu$):

SCHLEUSSNER-Platte . . .	$10{,}5 \cdot 10^{-10}$ Watt · sek. cm^{-2}	$= 1{,}11 \cdot 10^{-5}$	Lumensek. cm^{-2}
LUMIÈRE-E-Platte	$1{,}38 \cdot 10^{-10}$ „ „	$= 1{,}46 \cdot 10^{-6}$	„ „
PERUTZ-Perorto-Platte . .	$16{,}3 \cdot 10^{-10}$ „ „	$= 1{,}76 \cdot 10^{-5}$	„ „
Agfa-Chromo Isolar-Platte	$17{,}8 \cdot 10^{-10}$ „ „	$= 1{,}89 \cdot 10^{-5}$	„ „

Weiterhin ist von LEIMBACH der Einfluß der Wellenlänge (s. a. JONES [*19*] und SANDVIK) des von der Schicht absorbierten Lichtes auf die Schwärzungskurve untersucht worden. Abb. 113 zeigt ein typisches Beispiel.

Aus den Kurven geht hervor, daß die Wellenlänge des Lichtes keinen Einfluß auf die Gestalt der Schwärzungskurve hat. Im besonderen wird auch die Steilheit der Kurven, der Winkel ϑ nicht verändert. Die parallele Verschiebung der einzelnen Kurven wird in erster Linie durch die verschiedene Absorption des verschiedenfarbigen Lichtes bedingt. — Zu dem gleichen Ergebnis gelangten SHEPPARD (*14*, 338) und MEES (Abb. 114 und Tabelle 105). Häufig wird jedoch eine Abhängigkeit der Steilheit von λ gefunden. Die Verhältnisse sind vom Emulsionstyp abhängig (vgl. JONES [*11a*, 206]).

Messungen der Schwärzungskurve mit Bezugnahme auf das absolute Energiemaß wurden in neuester Zeit von SCHEFFERS, MEIDINGER und TOLLERT ausgeführt.

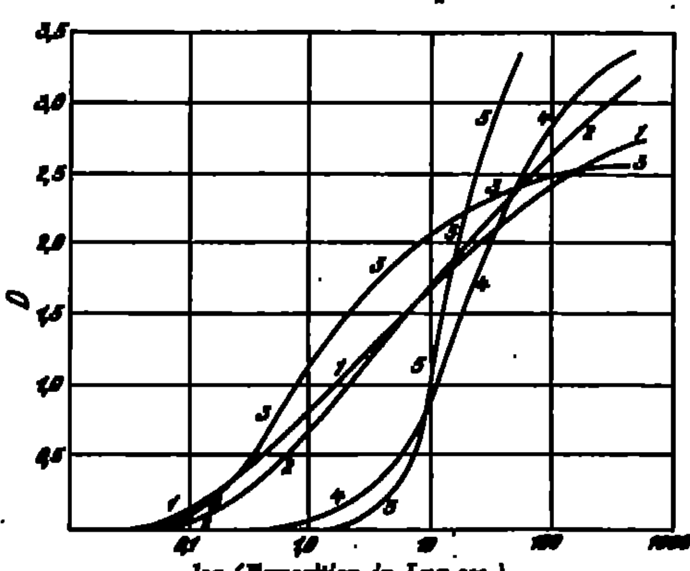


Abb. 113. Logarithmische Schwärzungskurven einiger technischer Emulsionen. — 1 = Porträtplatte, 2 = Kino-Negativfilm, 3 = Extra-Rapidplatte, 4 = Kino-Positivfilm, 5 = Photomechanische Platte.

Tabelle 105. Schwärzungskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes.

lg Exposition	Dichte rot 10 Minuten entwickelt	Dichte violett 10 Minuten entwickelt	Dichte rot 20 Minuten entwickelt	Dichte violett 20 Minuten entwickelt
0,20	0,267	—	0,46	—
0,50	0,71	—	0,96	—
0,80	1,16	0,08	1,71	0,15
1,10	1,47	0,25	2,47	0,59
1,40	1,76	0,53	3,06	1,03
1,70	1,93	1,05	3,48	1,72
2,00	2,09	1,43	3,71	2,16
2,30	2,19	1,71	3,83	2,69
2,60	2,25	1,88	3,93	2,93
γ	1,24	1,36	2,30	2,15

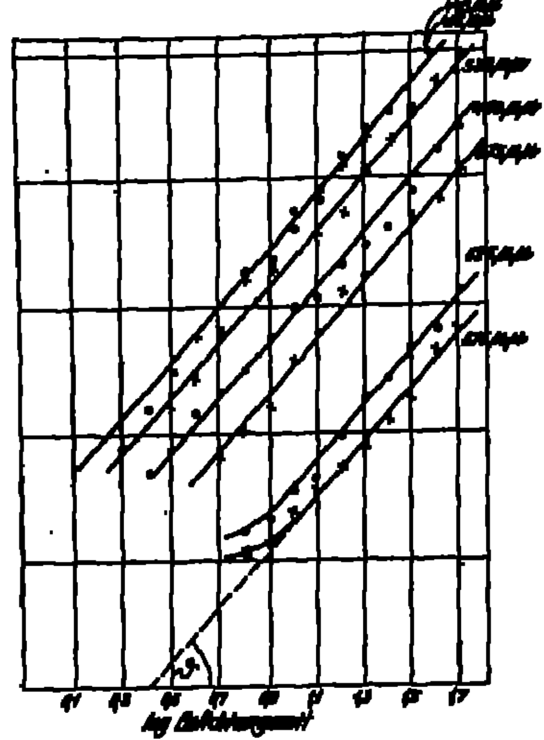
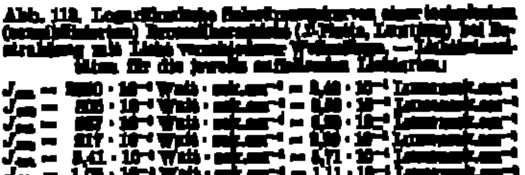


Abb. 113. Logarithmische [illegible] (unsensibilisierten) Bromsilbergelatine [illegible] bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge. — Lichtintensitäten für die jeweils auffallenden Lichtarten:



$J = 2330 \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = 3,40 · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}
$J = 535 \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = [illegible] · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}
$J = 287 \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = [illegible] · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}
$J = 217 \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = [illegible] · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}
$J = 3{,}41 \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = 4,71 · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}
$J = 1{,}3? \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = 1,11 · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}
$J = 0{,}66 \cdot 10^{-?}$ Watt · sek.cm^{-2} = [illegible] · 10$^{-?}$ Lumensek.cm^{-2}

Während die Versuche von MEIDINGER und TOLLERT zur Klärung speziellerer Probleme ausgeführt wurden und deshalb an anderer Stelle besprochen werden, sind die Ergebnisse von SCHIFFERES ganz allgemein für die Schwärzungskurve von Interesse.

Die Versuchsergebnisse von SCHIFFERES (*1*) erfassen erstens die ganze Schwärzungskurve von der Schwelle bis weit in das Gebiet der Solarisation. Zweitens kann mit Hilfe der Absorptionsmessungen von EGGERT und NODDACK (s. Kapitel II, B, a, Nr. 34, S. 100), da sich die Untersuchungen von SCHIFFERES auf die gleichen Emulsionen, an denen EGGERT und NODDACK ihre Messungen vornahmen, beziehen, die tatsächlich von der Schicht absorbierte Energie (nicht nur die auffallende!) in Betracht gezogen werden. Schließlich wurden von SCHIFFERES alle drei Methoden angewandt:

1. Messung der Dichte in Abhängigkeit von der absorbierten Strahlung.
2. Messung der entwickelten Silbermenge in Abhängigkeit von der absorbierten Strahlung.
3. Zählung der entwickelten Körner in Abhängigkeit von der absorbierten Strahlung.

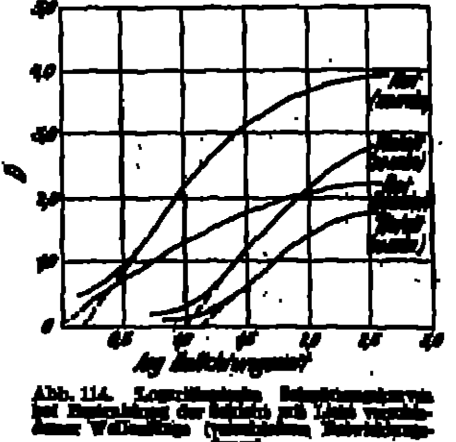


Abb. 114. Logarithmische Schwärzungskurven bei Bestrahlung der Schicht mit Licht verschiedener Wellenlänge (verschiedener Entwicklungsdauer).

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe in einem lichtdichten Kasten (mit Blende), aus deren Strahlung mittels Filter die blaue Linie 436 $\mu\mu$ ausgefiltert war. Eine Mattscheibe machte das Licht diffus. Die so erhaltene monochromatische Strahlung wurde mit der Thermosäule gemessen und durch Vergleich mit der Hefnerkerze in absolutem Maß (Lumensekunden bzw. Quanten [$h\nu$] je Quadratzentimeter) ausgedrückt. Dann wurden die Platten belichtet, und zwar wurde eine Zeitskala aufgenommen, indem von Platte zu Platte die Belichtungszeit um den Faktor 4 gesteigert wurde. Nach der Belichtung wurden die Platten gleichmäßig ent-

wickelt, fixiert, gewässert und getrocknet und zur Bestimmung der optischen Dichte verwendet.

Nach Ausführung der Dichtemessungen wurde das entwickelte Silber nach der Methode von VOLHARD titriert. (Näheres über diese Methoden: Belichtung, Dichtemessung, Energiemessung, Titration des Silbers, s. II, C, A, α, Nr. 49—53.

In Tabelle 106 und Abb. 115 und 116 sind die Ergebnisse für die Plattensorten Agfa-„Spezial" und Agfa-„Reproduktion" (einer hochempfindlichen Porträtplatte und einer mittelempfindlichen photomechanischen Platte) enthalten. Nach den Messungen von BOGNER und NODDACK betragen die Absorptionen dieser Schichten 20% bzw. 10% des auffallenden Lichtes.

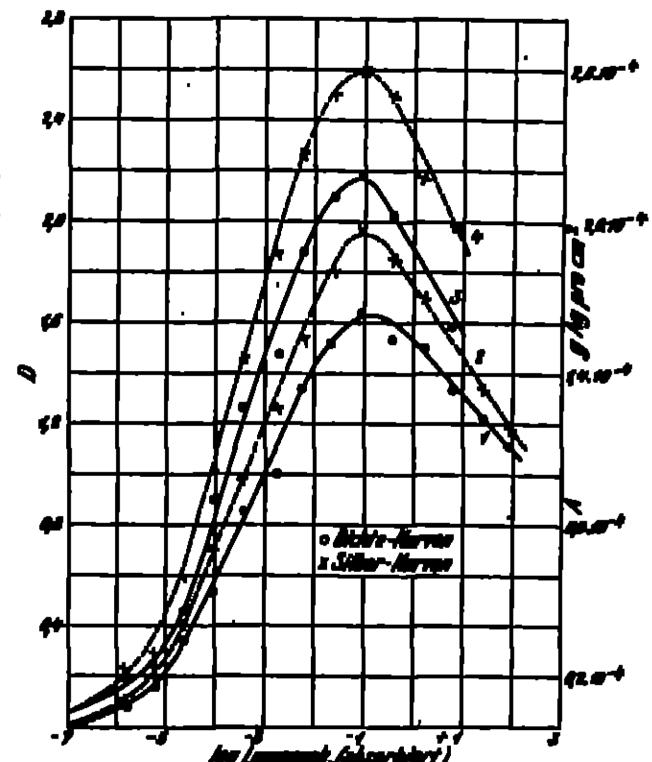


Abb. 115. Logarithmische Schwärzungskurven einer [illegible] (Agfa-„Spezial"). — [illegible] Lichtmengen (λ = 436 mμ) in [illegible], optische Dichten und entwickelte Silbermengen [illegible] gemessen. Kurve 1 u. 2 für [illegible] Minuten, Kurve 3 u. 4 für [illegible] Minuten Entwicklungsdauer. (Vgl. Tabelle 106.)

Es ist hervorzuheben, daß im Solarisationsgebiet mit der Dichte auch die **entwickelte Silbermenge abnimmt.** Im übrigen hat auch die Silbermengenkurve die gleiche charakteristische S-Form der Dichtekurve. — Über die Beziehung zwischen Silbermenge und Dichte (photometrische Konstante, Deckkraft usw.) vgl. Kapitel II, A, 1, Nr. 29, S. 76.

Für die einzelnen charakteristischen Punkte der Kurven, wie Schwellenwerte und Solarisationsbeginn, ergeben sich Werte der Tabelle 107, S. 179.

Zur Ermittelung der Schwärzungskurve durch Zählung der entwickelten

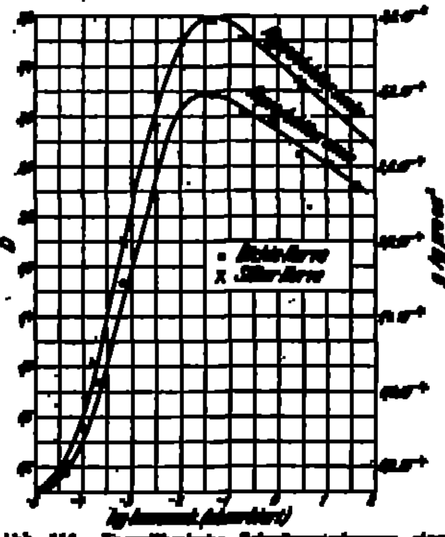


Abb. 116. Logarithmische Schwärzungskurven einer [illegible] Schicht (Agfa-„Reproduktion"). — [illegible] Lichtmengen (λ = 436 mμ) in [illegible] gemessen, optische Dichten und entwickelte Silbermengen bestimmt. (Vgl. Tabelle 106.)

Tabelle 106. Schwärzungskurven zweier technischer Bromsilbergelatineschichten unter Bezugnahme auf die absorbierte Lichtenergie im absoluten Energiemaß und auf die optische Dichte einerseits und die entwickelte Silbermenge andererseits. — $\lambda = 436\ \mu\mu$. (Vgl. Abb. 105—108.)

Auffallende Lichtmenge	Agfa-„Spezial"							Agfa-„Reproduktion"				
	Absorbierte Lichtmenge = 20 % der auffallenden (pro qcm)			3 Minuten Entwicklung		5 Minuten Entwicklung		Absorbierte Lichtmenge = 10 % der auffallenden (pro qcm)			3 Minuten Entwicklung	
Lumensek. pro qcm	Lumensek.	lg Lumensek.	$N_{h\nu}$	Dichte	$\frac{g\ Ag}{cm^2}$	Dichte	$\frac{g\ Ag}{cm^2}$	Lumensek.	lg Lumensek.	$N_{h\nu}$	Dichte	$\frac{g\ Ag}{cm^2}$
0	—	—	—	0,27	$0,23\cdot10^{-4}$	0,22	$0,42\cdot10^{-4}$	—	—	—	—	—
$7,08\cdot10^{-6}$	$1,42\cdot10^{-6}$	—5,85	$2,98\cdot10^{8}$	0,08	$0,09\cdot10^{-4}$	0,10	$0,12\cdot10^{-4}$	—	—	—	—	—
$2,83\cdot10^{-5}$	$5,66\cdot10^{-6}$	—5,25	$1,19\cdot10^{9}$	0,16	$0,20\cdot10^{-4}$	0,25	$0,29\cdot10^{-4}$	—	—	—	—	—
$1,13\cdot10^{-4}$	$2,26\cdot10^{-5}$	—4,65	$4,73\cdot10^{9}$	0,34	$0,40\cdot10^{-4}$	0,46	$0,60\cdot10^{-4}$	—	—	—	—	—
$4,53\cdot10^{-4}$	$9,06\cdot10^{-5}$	—4,04	$1,90\cdot10^{10}$	0,54	$0,70\cdot10^{-4}$	0,90	$1,00\cdot10^{-4}$	$4,53\cdot10^{-5}$	—4,35	$9,47\cdot10^{9}$	0,16	$0,24\cdot10^{-4}$
$1,81\cdot10^{-3}$	$3,62\cdot10^{-4}$	—3,44	$7,52\cdot10^{10}$	0,86	$0,98\cdot10^{-4}$	1,26	$1,46\cdot10^{-4}$	$1,81\cdot10^{-4}$	—3,74	$3,80\cdot10^{10}$	0,89	$1,07\cdot10^{-4}$
$7,24\cdot10^{-3}$	$1,45\cdot10^{-3}$	—2,84	$3,04\cdot10^{11}$	1,01	$1,26\cdot10^{-4}$	1,48	$1,86\cdot10^{-4}$	$7,24\cdot10^{-4}$	—3,14	$1,52\cdot10^{11}$	1,67	$2,00\cdot10^{-4}$
$2,90\cdot10^{-2}$	$5,80\cdot10^{-3}$	—2,23	$1,22\cdot10^{12}$	1,34	$1,54\cdot10^{-4}$	1,88	$2,20\cdot10^{-4}$	$2,90\cdot10^{-3}$	—2,53	$6,08\cdot10^{11}$	2,36	$2,92\cdot10^{-4}$
$1,16\cdot10^{-1}$	$2,32\cdot10^{-2}$	—1,64	$4,87\cdot10^{12}$	1,52	$1,80\cdot10^{-4}$	2,10	$2,50\cdot10^{-4}$	$1,16\cdot10^{-2}$	—1,94	$2,43\cdot10^{12}$	3,09	$3,62\cdot10^{-4}$
$4,64\cdot10^{-1}$	$9,30\cdot10^{-2}$	—1,03	$1,95\cdot10^{13}$	1,64	$1,96\cdot10^{-4}$	2,18	$2,60\cdot10^{-4}$	$4,64\cdot10^{-2}$	—1,33	$9,75\cdot10^{12}$	3,18	$3,70\cdot10^{-4}$
1,86	0,37	—0,43	$7,77\cdot10^{13}$	1,55	$1,86\cdot10^{-4}$	2,02	$2,50\cdot10^{-4}$	0,18	—0,73	$3,78\cdot10^{13}$	3,04	$3,64\cdot10^{-4}$
7,44	1,49	+0,17	$3,12\cdot10^{14}$	1,50	$1,70\cdot10^{-4}$	1,90	$2,12\cdot10^{-4}$	0,74	—0,13	$1,55\cdot10^{14}$	2,96	$3,57\cdot10^{-4}$
$2,98\cdot10$	5,96	+0,78	$1,25\cdot10^{15}$	1,35	$1,52\cdot10^{-4}$	1,55	$1,96\cdot10^{-4}$	2,98	+0,48	$6,25\cdot10^{14}$	2,70	$3,28\cdot10^{-4}$
$1,19\cdot10^{2}$	$2,38\cdot10$	+1,38	$5,00\cdot10^{15}$	1,23	$1,34\cdot10^{-4}$	—	—	$1,19\cdot10$	+1,08	$2,50\cdot10^{15}$	2,62	$3,16\cdot10^{-4}$
$4,77\cdot10^{2}$	$9,55\cdot10$	+1,98	$2,00\cdot10^{16}$	1,12	$1,19\cdot10^{-4}$	—	—	$4,77\cdot10$	+1,68	$1,00\cdot10^{16}$	2,45	$2,82\cdot10^{-4}$

(Der Schleier ist sowohl von den Dichten, als auch von den Silbermengen abgezogen. Betr. [Gesamt-] Silbermenge · cm^{-2}, Kornzahl · cm^{-2} usw. der beiden Emulsionen, vgl. Tabelle 3, S. 10.)

Körner in Abhängigkeit von der Belichtung können nicht die üblichen in der Praxis verwendeten dicken Bromsilbergelatineschichten untersucht werden, sondern es müssen Einkornschichten hergestellt werden (vgl. S. 158).

Bereits SVEDBERG (*1*, 38) hat für Einkornschichten nachgewiesen, daß ebenfalls eine Dichte-Schwärzungskurve resultiert, die in ihrer Gestalt der Kurve der dicken Schichten analog ist. Abb. 117 und Tabelle 109 geben die von SVEDBERG gefundenen Daten wieder.

Zur Zählung der entwickelten Körner verdünnte SCHMIDT (*1*) die Agfa-Spezial-Emulsion um das 20fache. Der Anschluß an die absoluten Energiemessungen wurde folgendermaßen erhalten: Zunächst wurden normale Spezialplatten im Röhrenphotometer Belichtungen ausgesetzt, die so bemessen waren, daß man die ganze Schwärzungskurve bis weit in das Solarisationsgebiet erhielt. Dann wurden die verdünnten Platten ebenso belichtet und entwickelt und nun durch okulare mikroskopische Beobachtung mit Hilfe eines Rasterokulars bei 1800 facher linearer Vergrößerung ausgezählt. Da die Schwär-

Tabelle 107. Schwellenwerte (s. auch S. 175) und Solarisationsbeginn im absoluten Energiemaß von zwei technischen Emulsionen.

Schichtart	Schwellenwert (Dichte) (Lumensek. · cm⁻²) $\lambda = 436\ \mu\mu$		Solarisationsbeginn (Lumensek. · cm⁻²) $\lambda = 436\ \mu\mu$	
	auffallende Lichtmenge	absorbierte Lichtmenge	auffallende Lichtmenge	absorbierte Lichtmenge
Hochempfindliche Schicht (Agfa-„Spezial")	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$	0,56	0,11
Unempfindliche Schicht (Agfa-„Reproduktion") . .	10^{-4}	10^{-5}	0,28	0,03

zungskurve der normalen Emulsion für die gleichen Entwicklungsbedingungen schon bekannt war (Tabelle 106 und Abb. 115), und zwar bezogen auf absolute Lichtwerte,

Tabelle 108. Schwärzungskurve einer Einkornschicht (Agfa-„Spezial").

Belichtungszeiten	Dichte		Belichtungszeiten	Dichte	
Sekunden	gemessen	nach Abzug des Schleiers	Sekunden	gemessen	nach Abzug des Schleiers
0	0,105	0	16	0,165	0,060
0,02	0,109	0,004	64	0,258	0,153
0,06	0,109	0,004	256	0,283	0,178
0,2	0,112	0,007	1024	0,250	0,145
1	0,124	0,019	4096	0,229	0,124
4	0,138	0,033			

so konnten auch die jetzt erhaltenen Kurven darauf umgerechnet werden. Die absorbierte Lichtmenge läßt sich freilich auf diese Weise nicht in Rechnung ziehen, sondern nur die auffallende Lichtmenge. Es ergaben sich die Werte der Tabelle 109, S. 180).

Wie aus der Abb. 118 ersichtlich ist, steigt die Kornzahl mit wachsender

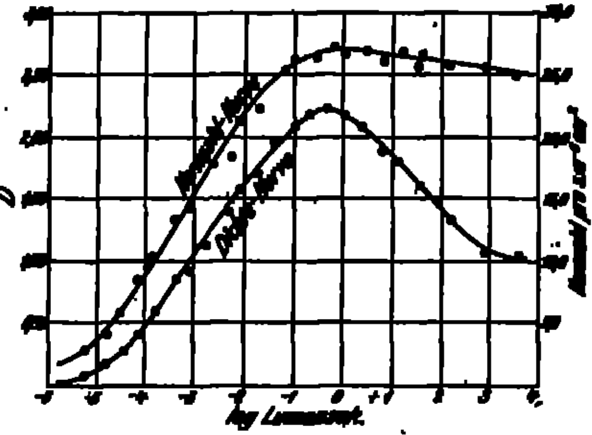


Abb. 118. Logarithmische Schwärzungskurven einer hochempfindlichen Emulsion (Agfa-„Spezial"). — Entwickelte Körner gezählt, optische Dichten gemessen, auffallende Energie im absoluten Maß gemessen ($\lambda = 436\ \mu\mu$). 5 Minuten Entwicklungsdauer. (Vgl. Tab. 109.) Kornzahlkurve = 1/10 normale Schicht. Dichte Kurve = normale Schicht.

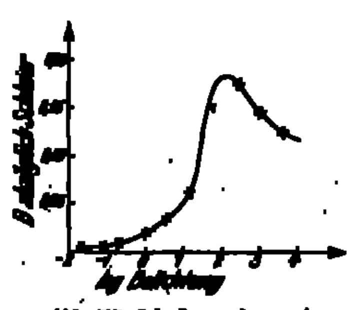


Abb. 117. Schwärzungskurve einer Einkornschicht. (Vgl. Tabelle 108.)

Belichtung ähnlich wie die Dichte und Silbermenge an. Jedoch nimmt sie im Solarisationsgebiet (welches auch bei diesen verdünnten Schichten noch mit dem unbewaffneten Auge erkenntlich ist) nicht in dem Maße wie die Dichte oder Silbermenge ab. — Über die Bedeutung dieser Tatsache für die Erklärung der Solarisation vgl. Kapitel II, C, c, Nr. 65, S. 277.

Tabelle 100. Schwärzungskurve, dargestellt als Zahl der entwickelten Körner pro Flächeneinheit in Abhängigkeit von der auffallenden Lichtmenge. — λ = [illegible] μμ. — Vgl. auch Text.

Auffallende Lichtmenge Luxsek. pro qcm	log (Luxsek.)	Dichte der entwickelten Bromsilberplatte	1/10 normale Schicht: Kornzahl pro 8·10⁻⁶ qcm (Gitterraster)	1/10 normale Schicht: Kornzahl pro qcm
0	—	0,32	3,3	$1,09 \cdot 10^6$
$5,62 \cdot 10^{-6}$	$-5,25$	0,08	2,5	$8,08 \cdot 10^5$
$1,26 \cdot 10^{-5}$	$-4,90$	0,14	4,4	$1,45 \cdot 10^6$
$2,82 \cdot 10^{-5}$	$-4,55$	0,23	6,0	$1,98 \cdot 10^6$
$6,31 \cdot 10^{-5}$	$-4,20$	0,34	8,8	$2,90 \cdot 10^6$
$1,41 \cdot 10^{-4}$	$-3,85$	0,58	10,2	$3,36 \cdot 10^6$
$3,16 \cdot 10^{-4}$	$-3,50$	0,63	13,0	$4,29 \cdot 10^6$
$7,08 \cdot 10^{-4}$	$-3,15$	0,90	14,4	$4,75 \cdot 10^6$
$1,58 \cdot 10^{-3}$	$-2,80$	1,10	17,4	$5,73 \cdot 10^6$
$3,55 \cdot 10^{-3}$	$-2,45$	1,40	18,6	$6,13 \cdot 10^6$
$7,94 \cdot 10^{-3}$	$-2,10$	1,58	21,1	$6,97 \cdot 10^6$
$1,78 \cdot 10^{-2}$	$-1,75$	1,72	22,6	$7,46 \cdot 10^6$
$3,98 \cdot 10^{-2}$	$-1,40$	1,96	24,5	$8,10 \cdot 10^6$
$8,91 \cdot 10^{-2}$	$-1,05$	2,05	25,7	$8,48 \cdot 10^6$
$1,99 \cdot 10^{-1}$	$-0,70$	2,14	26,4	$8,70 \cdot 10^6$
$4,47 \cdot 10^{-1}$	$-0,35$	2,17	27,2	$8,98 \cdot 10^6$
1,00	$-0,0$	2,10	27,0	$8,90 \cdot 10^6$
2,25	$+0,35$	2,06	27,4	$9,03 \cdot 10^6$
5,00	$+0,70$	1,86	26,6	$8,78 \cdot 10^6$
$1,12 \cdot 10$	$+1,05$	1,82	26,8	$8,84 \cdot 10^6$
$2,51 \cdot 10$	$+1,40$	1,65	26,6	$8,79 \cdot 10^6$
$1,26 \cdot 10^2$	$+2,10$	1,36	25,8	$8,51 \cdot 10^6$
$6,30 \cdot 10^2$	$+2,80$	1,14	25,6	$8,45 \cdot 10^6$
$3,16 \cdot 10^3$	$+3,50$	1,10	25,2	$8,31 \cdot 10^6$

Bisher wurde die Schwärzungskurve betrachtet, die sich bei der chemischen Entwicklung ergibt. Wird physikalisch entwickelt, so werden je nach der angewandten Art der physikalischen Entwicklung — physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren oder physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren — verschiedenartige Schwärzungskurven erhalten. Von diesen Kurven gleicht die bei der physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren erhaltene Kurve im Prinzip der gewöhnlichen Kurve der chemischen Entwicklung. Beim Entwickeln nach dem Fixieren jedoch wird eine im unteren Teil geradlinig verlaufende, logarithmische Schwärzungskurve erhalten.

In Abb. 119 ist zwar eine Schwärzungskurve, erhalten durch physikalisches Entwickeln vor dem Fixieren auf Bromsilberkollodium (s. LÜPPO-CRAMER [17, 128]) dargestellt, doch dürfte Bromsilbergelatine im Prinzip die gleiche S-förmige Kurve ergeben.

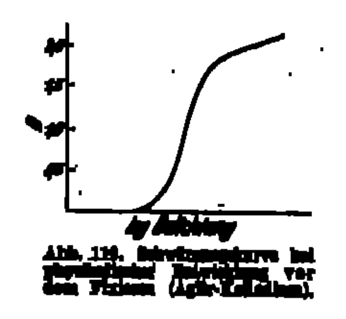


Abb. 119. Schwärzungskurve bei physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren (Agfa-Kollodium).

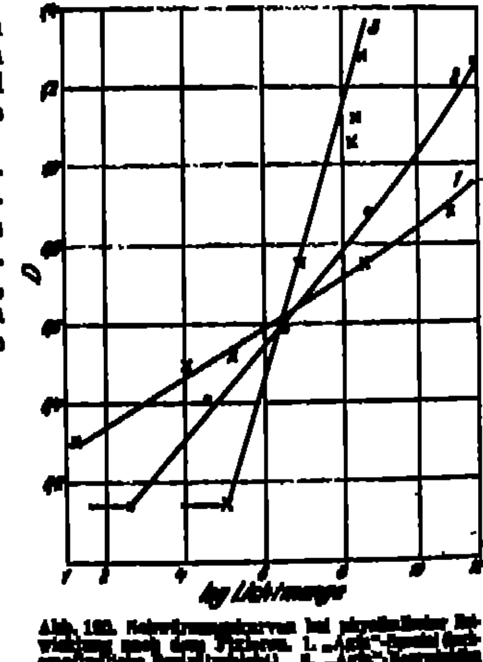


Abb. 120. Schwärzungskurven bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren. 1. „Agfa"-Spezial [illegible] 2. „Agfa"-[illegible] 3. „Agfa"-Diapositivplatte.

Abb. 120 (s. MEIDINGER [1, 102]) dagegen zeigt Schwärzungskurven, durch Entwickeln nach dem Fixieren erhalten, die entgegen den chemisch entwickelten S-Kurven geradlinig ansteigen. Sie können also durch einfache Exponentialfunktionen dargestellt werden.

Auch für Bromsilberkollodium wurden von EDER (s. LÜPPO-CRAMER [17, 147]) beim Entwickeln nach dem Fixieren Kurven mit wesentlich geringerem Durchhang gefunden als bei chemischer Entwicklung (Abb. 120).

56. Die Schwärzungskurve der Röntgenstrahlen. Über die Beziehung zwischen entwickelter Schwärzung und Röntgenstrahlenenergie liegen Untersuchungen von GLOCKER (8) und TRAUB, SCHLECHTER (1; s. auch GLOCKER [1]), JÖNSSON (1) sowie BUSSE (1) vor. — Die Arbeiten von FRIEDRICH (1) und KOCH sowie von BOUWERS (1) behandeln in der Hauptsache das $J \cdot t$-Gesetz (BUNSEN und ROSCOE). Sie werden in dem Kapitel II, C, d, Nr. 92, S. 305 besprochen. — Die Arbeiten von BECKER (16, 17 und 18) und NODDACK verfolgen spezielle Probleme und werden im Kapitel II, C, c, Nr. 86, S. 278, diskutiert.

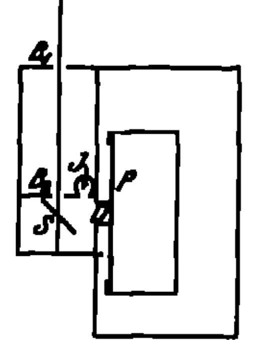


Abb. 122. Versuchsanordnung von GLOCKER u. TRAUB zur Aufnahme der Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen.

Es genügt, allein die Resultate von GLOCKER und TRAUB zu erwähnen. — SCHLECHTER hat den Einfluß der Entwicklungsweise auf die Gestalt der Röntgenkurve eingehend untersucht, ohne den Erkenntnissen der Arbeit von GLOCKER und TRAUB wesentlich Neues hinzuzufügen. BUSSE hat ebenfalls die Resultate von GLOCKER und TRAUB gegen einen Befund von JÖNSSON, der bei Verwendung von streng monochromatischer Röntgenstrahlung eine abweichende (durchgebogene!) Schwärzungskurve erhalten haben will, bestätigen können.

Abb. 121. Schwärzungskurven von Bromsilbergelatineschichten. I = Vor dem Fixieren. II = Nach dem Fixieren physikalisch entwickelt.

Monochromatische Röntgenstrahlung erhielten GLOCKER (8) und TRAUB durch Strahlung, die primär mit einer COOLIDGE-Röhre erzeugt wurde, in Verbindung mit verschiedenen Sekundärstrahlern. Als solche wurden die in Tabelle 110 bezeichneten chemisch-reinen (KAHLBAUM) Stoffe verwandt.

Tabelle 110. Sekundärstrahler zur Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlen (GLOCKER und TRAUB).

Sekundärstrahler	Wellenlänge K_α Å	Halbwertschicht für Al mm	Sekundärstrahler	Wellenlänge K_α Å	Halbwertschicht für Al mm
Selen	1,10	0,13	Silber	0,56	1,0
Strontium . .	0,87	0,25	Antimon . . .	0,47	2,1
Molybdän . .	0,71	0,55	Barium . . .	0,39	2,3

Die so erhaltene Strahlung setzt sich zusammen aus den α- und β-Linien der K-Serie der einzelnen Elemente. Da sich die Summe der Intensitäten der α-Linien zu der der β-Linien wie 10 : 1 verhält, kann die Strahlung als annähernd homogen angesehen werden.

Die Härte der Primärstrahlung wurde dem Anregungsgebiet der Sekundärstrahler entsprechend eingestellt.

Alle Strahler wurden mit ungefilterter Primärstrahlung erregt. Um sicher zu gehen, daß die L-Serie, die beim Barium miterregt wird, aber durch die Luftschicht zwischen Strahler und photographischer Schicht sicher schon zum größten Teil absorbiert wird, gänzlich unwirksam wird, wurde auf den Strahler Al-Folie von 0,15 mm Dicke gelegt.

Die Belichtungsvorrichtung ist in Abb. 122 wiedergegeben.

Durch die drei Bleiblenden A_1, B_1 und B_2 wird das Primärstrahlenbündel ausgeblendet. Der Abstand der Antikathode von dem Sekundärstrahler S, der 2,5 cm × 3,8 cm groß war, betrug 30 cm. Durch die Blende D wurde ein Sekundärstrahlenkegel ausgeblendet, der auf der 9 cm × 12 cm großen photographischen Platte P ein Schwärzungsfeld von 2 cm × 2 cm erzeugte. Die Platte konnte durch verschiedene Triebe vor der Blende D bewegt werden, so daß auf einer 9 × 12-Platte zwölf belichtete Felder erzeugt werden konnten.

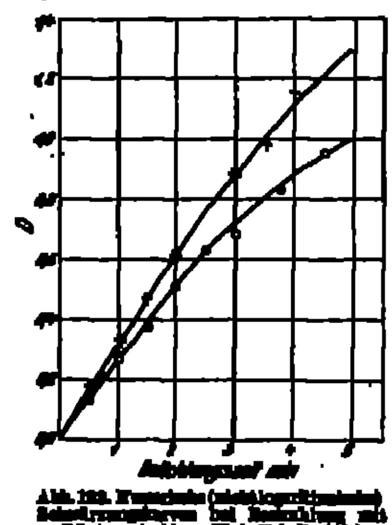


Abb. 123. Normale (nicht logarithmische) Schwärzungskurven bei Belichtung mit Röntgenstrahlen. (Vgl. Tabelle 111.)

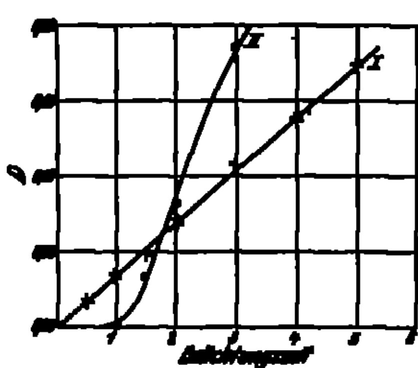


Abb. 124. Vergleich der normalen Schwärzungskurven von Lichtstrahlen (II) u. Röntgenstrahlen (I).

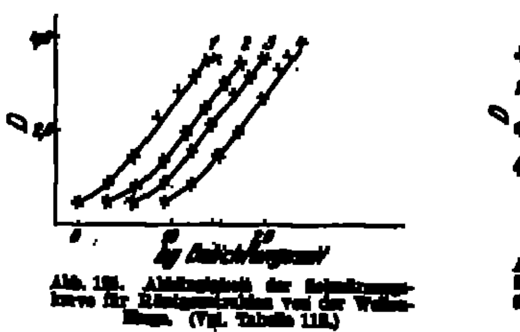


Abb. 125. Abhängigkeit der Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen von der Wellenlänge. (Vgl. Tabelle 112.)

Abb. 126. Abhängigkeit der Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen von der Wellenlänge der Strahlung.

Mit der Ionisationskammer J, deren zentrale Elektrode mit einem Wulfschen Elektrometer verbunden war, konnte die Strahlungskonstanz der Röntgenröhre kontrolliert werden. Weiter konnten diese Messungen auch dazu dienen, die relativen Intensitäten der Eigenstrahlung von S bei ein und demselben Strahler S und geänderter Betriebsweise der Röntgenröhre zu ermitteln. Bei einer Serie von 6 Ionisationsmessungen mit einer Beobachtungsdauer von je 5 Minuten betrug der Unterschied zwischen dem größten und kleinsten Wert

des Ionisationsstromes nur 0,8%, so daß Strahlungsschwankungen als Fehlerquelle nicht in Betracht kamen.

Der **Entwickler** hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	100,0 g
Natriumsulfit krist.	40,0 g
Adurol (HAUFF) (Bromhydrochinon)	5,0 g
Pottasche	30,0 g
Bromkali	0,1 g

Zum Gebrauch wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt. Entwicklungsdauer: 5 Minuten bei 18° C.

Die Photometrierung der Platten geschah zum Teil mit dem Polarisationsphotometer nach KÖNIG-MARTENS, zum Teil durch energetische Messungen mit Hilfe von Thermosäule und Galvanometer.

In Tabelle 111 und Abb. 123 sind die Daten der gefundenen Schwärzungskurven enthalten.

Tabelle 111. Schwärzungskurven mit Röntgenstrahlen.

Belichtungszeit Minuten	Dichten: Entwicklungsdauer 5½ Min.	Dichten: Entwicklungsdauer 4½ Min.	Belichtungszeit Minuten	Dichten: Entwicklungsdauer 5½ Min.	Dichten: Entwicklungsdauer 4½ Min.
0,5	0,17	0,13	3,5	0,93	—
1,0	0,33	0,27	3,75	—	0,84
1,5	0,47	0,38	4,0	1,15	—
2,0	0,61	0,51	4,5	1,29	0,96
2,5	0,72	0,63	0 (Schleier)	0,29	0,25
3,0	0,83	0,69			

Den Lichtkurven gegenüber fallen zwei Eigenschaften der Röntgenkurven auf:

1. **Die Kurven verlaufen geradlinig im unteren Teil. Es fehlt der superproportionale Anstieg der Lichtkurven.**

2. **Die Kurven laufen (extrapoliert) durch den Nullpunkt des Koordinatenkreuzes.**

Um besonders den zweiten Satz deutlich erscheinen zu lassen, haben GLOCKER und TRAUB mit ein und derselben Schichtart die Licht- und die Röntgenstrahlenkurve aufgenommen. Es ergaben sich die Kurven der Abb. 124.

Den Verlauf der Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen bei größeren Dichten zeigt die Abb. 125 bzw. Tabelle 112. Zugleich ist der Einfluß der Wellenlänge der Röntgenstrahlung durch Variation der Sekundärstrahler untersucht worden. Wie man sieht, ist die Wellenlänge ohne Einfluß. — Während in

Tabelle 112. Schwärzungskurven mit Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen.

Belichtungszeit Minuten	Dichten: Strontium $\lambda = 0,87$	Dichten: Silber $\lambda = 0,56$	Dichten: Antimon $\lambda = 0,47$	Dichten: Barium $\lambda = 0,39$
1	0,45	0,44	0,45	0,47
2	0,83	0,79	0,80	0,88
4	1,40	1,37	1,56	1,48
7	2,23	1,92	2,00	1,95
12	2,52	2,50	2,62	2,70
18	3,14	3,07	3,11	3,31
24	3,33	3,30	3,63	3,54
30	3,97	3,47	3,65	3,60
Schleier	0,22	0,21	0,23	0,21

den Abb. 123—124 die Schwärzungskurven mit den numerischen Belichtungswerten dargestellt sind, ist hier der Bequemlichkeit halber die logarithmische Darstellung angewandt.

Um die Unabhängigkeit der Schwärzungskurve der Röntgenstrahlen von der Wellenlänge des Lichtes besonders deutlich zu zeigen, wurde durch entsprechende Belastung der Röntgenröhre eine Silber- und Selenstrahlung erzeugt, die gleiche Schwärzungen bei einer bestimmten Expositionszeit ergaben. Die Schwärzungskurven mit diesen Strahlungen decken sich dann, wie aus Abb. 126 zu ersehen ist.

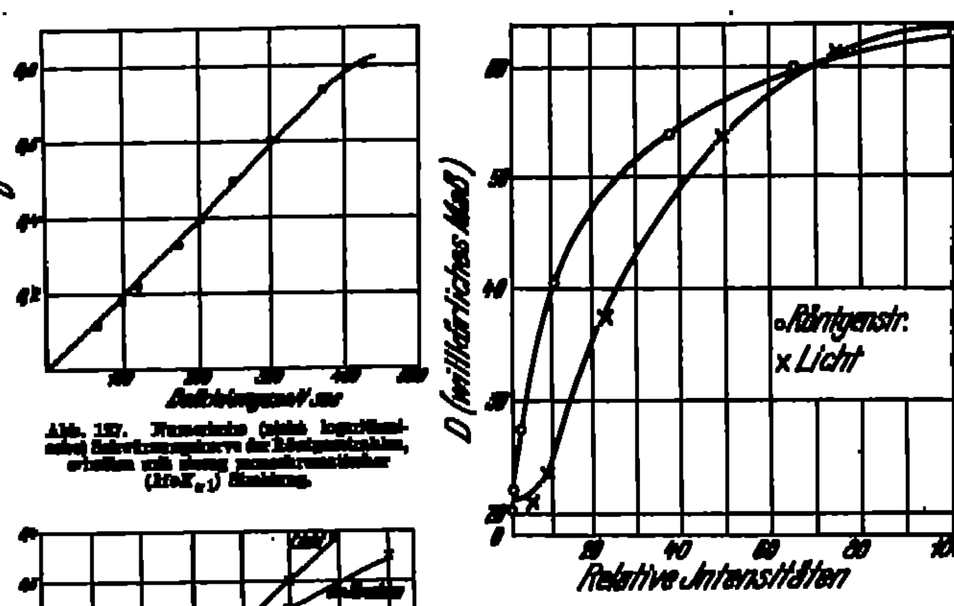


Abb. 127. Numerische (nicht logarithmische) Schwärzungskurve der Röntgenstrahlen, erhalten mit streng monochromatischer ($MoK_{\alpha 1}$) Strahlung.

Abb. 128. Intensitätsschwärzungskurve für Röntgenstrahlen und Licht.

Abb. 129. Vergleich numerischer Schwärzungskurven für Lichtstrahlen und α-Strahlen (F.).

Für streng monochromatische Strahlung erhielt Bussé (1) den gleichen Kurvencharakter wie Glocker und Traub. Abb. 127 zeigt eine Kurve, die mit Molybdänstrahlung $MoK_{\alpha 1}$ aufgenommen wurde. Die β-Strahlung wurde hier durch eine Schicht von 0,5 cm einer $ZrOCl_2$-Lösung (0,8 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ je ccm Lösung) ausgefiltert.

Die Intensitätsschwärzungskurven, wie sie von Friedrich (1) und Koch zum Zweck der Untersuchung des $J \cdot t$-Gesetzes bei Röntgenstrahlen aufgenommen wurden, zeigen die gleichen Merkmale wie die oben angegebenen Zeitschwärzungskurven: 1. keinen Durchhang im unteren Teil; 2. Einmündung in den Nullpunkt des Koordinatensystems (Abb. 128).

Die Erscheinung der Solarisation tritt auch bei Röntgenstrahlen in jedem Fall bei genügend starker Bestrahlung ein (s. z. B. Schaum [5]).

57. Die Schwärzungskurve der α-Strahlen. Die Schwärzungskurve, welche α-Strahlen, also 2fach positiv geladene Heliumkerne, auf Bromsilbergelatineschichten erzeugen, ist zuerst von Kinoshita (1), in neuerer Zeit von H. Salbach (1) bei einer Untersuchung über die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen $J \cdot t$-Gesetzes für α-Strahlen experimentell ermittelt worden.

Als α-Strahler diente bei den Versuchen von SALBACH ein Poloniumpräparat, also ein reiner α-Strahler. Das Polonium wurde auf zwei kleinen Kupferblechen elektrolytisch niedergeschlagen. Diese Kupferbleche wurden mittels eines Messingblockes von 24 × 19 mm² Grundfläche fest an eine gleich große Messingplatte, die in der Mitte mit einer kreisrunden Öffnung (∅ = 5,5 mm) versehen war, befestigt. Die Messingscheibe wirkt so als Blende. Die Präparate wurden direkt auf die Schicht gestellt.

Abb. 130 enthält die von SALBACH gefundene (numerische!) Kurve. Zum Vergleich ist eine Schwärzungskurve der gleichen Schicht, die mit Lichtstrahlen erhalten wurde, eingezeichnet.

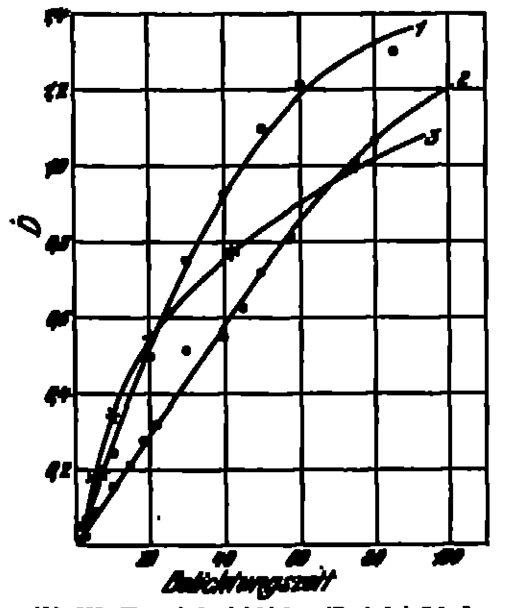


Abb. 130. Numerische (nicht logarithmische) Schwärzungskurven einiger technischer Emulsionen mit α-Strahlen (P_0-Strahlen). — 1 = Hochempfindliche Emulsion (Agfa-„Spezial"), 2 = Sehr unempfindliche, ungefärbte ([illegible]) Emulsion, 3 = Photomechanische Emulsion (Agfa-„Reproduktion"). Abszisse: Minuten für 1 u. 3; Stunden für 2.

Die Kurven geben nur ein kleines Intervall im unteren Teil der Schwärzungskurve wieder. Wie schon bei den Röntgenstrahlen gefunden wurde, zeigt sich auch hier

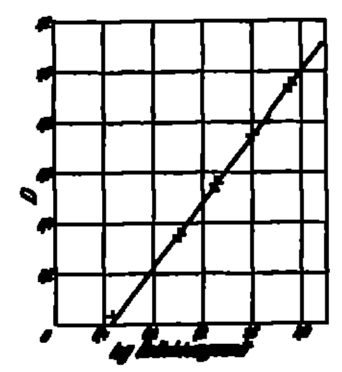


Abb. 131. Logarithmische Schwärzungskurve mit α-Strahlen (P_0). (Agfa-„Reproduktion".)

bei den α-Strahlen im Gegensatz zu den Lichtstrahlen keine Durchbiegung im unteren Teil der Schwärzungskurve.

Bis zu höheren Schwärzungen ist die α-Strahlenkurve von MEIDINGER (*1*, 107) aufgenommen. Auch hier wurde ein Poloniumpräparat als Strahler verwandt. Das Polonium war auf den Spitzen zweier 1 cm langer Nickeldrähte niedergeschlagen, die in 0,5 cm Höhe mitten über einer Metallblende mit einer Lochgröße von 1 qcm angebracht waren.

Es ergaben sich für verschiedene Emulsionen die (numerischen!) Kurven der Abb. 130.

Wird z. B. die Kurve für die photomechanische (Agfa-„Reproduktion") Emulsion logarithmisch dargestellt, so ergibt sich eine Gerade, wie sie Abb. 131 zeigt.

Der geradlinige Anstieg der logarithmischen Kurve deutet darauf hin, daß die Kurve den Charakter einer einfachen Exponentialfunktion hat.

Bei genügend starker Bestrahlung tritt Solarisation ein (vgl. z. B. PRZIBRAM [*1*]).

58. Die Schwärzungskurve der β-Strahlen (Elektronen), Kanalstrahlen. Die Schwärzungskurve der β-Strahlen, also schneller Elektronen, die beim Zerfall radioaktiver Präparate entstehen, ist von BOTHE (*1*) untersucht worden. Als β-Strahler diente ein Radium-E-Präparat.

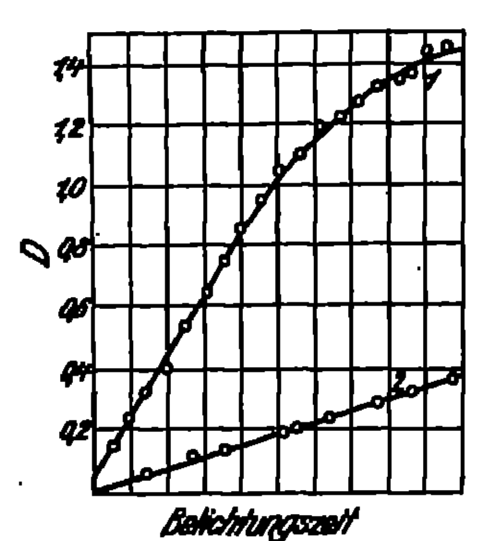


Abb. 132. Normale (nicht logarithmische) Schwärzungskurven mit β-Strahlen (RaE). (Die Zahlen der Abszisse sind im Original (BOTHE [*1*]) nicht angegeben.)

Abb. 132 zeigt zwei Kurven, aus denen hervorgeht, daß die Kurven im Gebiet kleiner Expositionen geradlinig ansteigen, ähnlich den Schwärzungskurven der Röntgenstrahlen und abweichend von denen der Lichtstrahlen. — Daß die Kurve 1 nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems läuft, dürfte auf Unsicherheit in der Maßmethode zurückzuführen sein (s. BOTHE [*1*, 247]).

Die Ergebnisse von BOTHE wurden bestätigt von H. SALBACH (*1*). Dieser verwandte als Strahler ein Präparat von Uran X. Die gefundene Kurve ist in Abb. 133 wiedergegeben.

Die von BOTHE und SALBACH verwandten Strahler (Ra E und U X) senden außer den β-Strahlen auch γ-Strahlen aus. Die Wirkung der γ-Strahlen kann jedoch infolge ihrer außerordentlich kleinen Absorption in der Schicht entsprechend sehr harter Röntgenstrahlung gegenüber der Wirkung der β-Strahlen vernachlässigt werden.

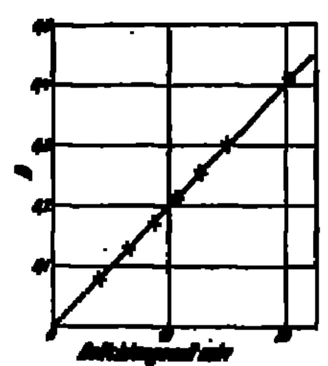


Abb. 133. Normale (nicht logarithmische) Schwärzungskurve der β-Strahlen (UX).

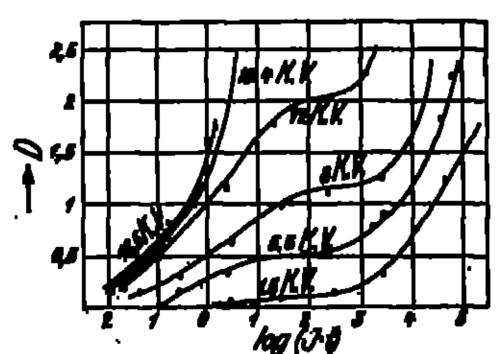


Abb. 134. Schwärzungskurven von Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten.

Mehr oder weniger schnell fliegende Elektronen sind auch die Kathodenstrahlen. Sie schwärzen die photographische Platte ebenfalls. Bei starken Bestrahlungen wird Solarisation beobachtet (s. JACOBSOHN [*1*]).

Für Kathodenstrahlen von Geschwindigkeiten entsprechend 700—18000 Volt erhielten SEEMANN (*1*) und HABER sowie NACKEN (*1*) Kurven, wie sie Abb. 134 wiedergibt.

Die eigentümliche Form dieser Kurven kann folgendermaßen erklärt werden: Elektronen von den genannten, relativ z. B. zu β-Strahlen niedrigen Geschwindig-

keiten dringen nur einige (ca. 10) Kornschichten tief in die photographische Bromsilbergelatineschicht ein. SEITZ und HARMS konnten dies an zahlreichen Mikrophotogrammen von Filmdünnschliffen nachweisen. Wenn alle für die direkte Einwirkung der Elektronen erreichbaren Körner entwickelbar gemacht worden sind, kann die entwickelte Schwärzung, welche durch die Elektronen selbst hervorgerufen wird, nicht mehr zunehmen. Nun werden aber durch die Elektronen sekundär Röntgenstrahlen in der Schicht erzeugt, und diese durchdringen die ganze Schicht und können also den für die Elektronen direkt unerreichbaren Teil der Schicht für die entwickelbare Schwärzung nutzbar machen. Sobald also die Intensität der erzeugten Röntgenstrahlen so groß geworden ist, daß sie einen merkbaren Beitrag zur Schwärzung liefern (d. h. bei genügend großem $J \cdot t$ der Elektronenstrahlen), wird die Schwärzung weiter ansteigen.

Bei Elektronen geringer Geschwindigkeit (bis 12000 Volt) machen sich die sekundär erzeugten Röntgenstrahlen photographisch erst wesentlich später bemerkbar, nachdem die maximale, der direkten Elektronenwirkung entsprechende Schwärzung erreicht ist; d. h. erst bei hohen Belichtungsenergien spielen die sekundären Röntgenstrahlen photographisch eine Rolle. Die Schwärzungskurven dieser Elektronenstrahlen zeigen daher den in Abb. 184 erkenntlichen Absatz bei der maximalen Elektronenschwärzung und den Beginn der Röntgenstrahlenschwärzung.

Bei Elektronen höherer Geschwindigkeiten (> 15000 Volt) greifen Elektronenwirkung und sekundäre Röntgenstrahlenwirkung so ineinander, daß der Absatz verschwindet und ein kontinuierlicher Übergang stattfindet.

Kanalstrahlen. Über Kanalstrahlen, welche ebenfalls die photographischen Schichten schwärzen, liegen bisher nur qualitative Beobachtungen vor (vgl. z. B. WIEN-HARMS [*1*, 468]).

b) Der Entwicklungsprozeß.

α) Die Eigenschaften und die Chemie der Entwickler.

Chemische Entwicklung.

59. Allgemeines. — Zusammensetzung der Entwickler, Reduktionspotential. Die Hervorrufung des Bildes auf der belichteten Bromsilbergelatineschicht erfolgt durch reduzierende Substanzen, die das Halogensilber an den belichteten Stellen schneller in metallisches Silber überführt als an den unbelichteten. Bei der chemischen Entwicklung wird im Gegensatz zur physikalischen das reduzierte schwarze Silber von dem Bromsilber der Schicht geliefert. Für die photographische Praxis hat überwiegend die chemische Entwicklung Bedeutung.

Außer dem nur noch in besonderen Fällen angewandten Eisenoxalat (Rezept s. S. 163) bedient sich die photographische Praxis fast ausschließlich organischer Entwicklersubstanzen. Diese sind vorwiegend Derivate des Benzols; und zwar p-Aminophenole und Polyoxybenzole (s. unten).

Eine fertige Entwicklerlösung besteht im Prinzip aus folgenden Substanzen:

1. Entwicklersubstanz,
2. Natriumsulfit (Na_2SO_3),
3. Alkali (Na_2CO_3 oder K_2CO_3; NaOH; KOH; NH_4OH),
4. KBr,

Als Entwicklersubstanz pflegt man das reduzierende Agens, also z. B. p-Aminophenol, Eisenoxalat usw. zu bezeichnen. Die Entwicklersubstanz verleiht dem Entwickler seine charakteristische Wirkungsweise.

Durch den Zusatz des Alkali wird erst die reduzierende Kraft der Entwicklersubstanz völlig ausgelöst: Das **Reduktionspotential** ist stark von der Konzentration der OH-Ionen abhängig. Daher können durch Ansetzen einer Entwicklersubstanz mit verschieden starken Alkalien — etwa Na_2CO_3 und KOH — Entwickler mit sehr verschiedener Entwicklungsgeschwindigkeit und -intensität erhalten werden.

Die folgende Tabelle 113 (s. [illegible] [1]) gibt die Reduktionspotentiale verschiedener reduzierender Lösungen bzw. die Potentiale verschiedener photographisch wichtiger Ketten:

Tabelle 113. Reduktionspotentiale bzw. Spannungen verschiedener Lösungen und Ketten bezogen auf die Wasserstoffelektrode.

Lösung bzw. Kette	Reduktionspotential bzw. Spannung Volt	Lösung bzw. Kette	Reduktionspotential bzw. Spannung Volt
NH_2OH in KOH	− 0,25	Ag|AgJ	+ 0,30
Pyrogallol in KOH	− 0,21	NH_2OH, sauer	0,35
Hydrochinon in KOH	− 0,06	Ag|AgBr	0,44
Kaliumferrooxalat	± 0	$FeSO_4$, sauer	0,50
Ag|AgBr|n/10 KBr	+ 0,13	Ag|AgCl	0,51
Ag|AgCl|n/10 KCl	+ 0,23	Kaliumferrioxalat	0,56
Na_2SO_3	+ 0,29	Ag|1 n$AgNO_3$	0,77

60. Die Rolle der Alkalien. Um mit den einzelnen Entwicklersubstanzen intensiv wirkende Entwickler — sogenannte **Rapidentwickler** — oder langsam wirkende Entwickler — **Zeitentwickler** — zu erhalten, sind der Entwicklersubstanz entsprechend verschiedene Alkalitäten notwendig. In Tabelle 114 sind die Entwicklersubstanzen mit dem jeweils erforderlichen Alkali zusammengestellt.

Tabelle 114. Wirkungsweise verschiedener Entwicklersubstanzen — als Rapidentwickler bzw. Zeitentwickler — entsprechend dem in der Lösung enthaltenen Alkali.

Rapidentwickler		Zeitentwickler	
Entwicklersubstanz	Alkali	Entwicklersubstanz	Alkali
Amidol	Na_2SO_3	Paramidophenol	Na_2SO_3
Diamidoresorcin		Metol	
Triamidophenol		Eikonogen	
Metol	$Na_2SO_3 + Na_2CO_3$ oder $Na_2SO_3 + K_2CO_3$	Adurol	
Eikonogen		Pyrogallol	$Na_2SO_3 + Na_2CO_3$ oder $Na_2SO_3 + K_2CO_3$
Adurol		Hydrochinon	
Hydrochinon	Na_2SO_3 + Hydroxyde	Paramidophenol	
Paramidophenol		Glycin	
Glycin		Brenzkatechin	
Metol			
Adurol			
Brenzkatechin			

Nur der Eisenoxalat- und der Amidolentwickler besitzen bereits in saurer Lösung ein praktisch brauchbares Entwicklungsvermögen.

Die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der OH-Ionenkonzentration für Metol als Entwicklersubstanz gibt die Abb. 135 (Kurve 1) wieder (s. [illegible] [1, 91]). Beobachtet wurde die Entwicklungsgeschwindig-

keit nach einer zuerst von WATKINS (vgl. z. B. SHEPPARD [*14*, 99] und MEES) angewandten Methode: Streifen eines Plattentyps wurden hinter einem stufenförmigen Kopiersensitometer gleich lange belichtet und die Zeit des Erscheinens der *x*ten Stufe mit der Stoppuhr ermittelt.

Kurve 1 und 2 der Abb. 135 zeigen zunächst einen linearen Anstieg als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes, welches in großen Zügen für den Entwicklungsvorgang gilt (vgl. S. 204). Bei der Kurve für die Variation des Metols zeigt sich die Bedeutung der OH-Ionen für das Eintreten der Entwicklung. Sie steigt zunächst mit zunehmender Metolkonzentration bei konstanter OH-Ionenkonzentration linear an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, um gegen den Wert 0 zu konvergieren. Der Wert 0 für die Entwicklungsgeschwindigkeit ist erreicht, wenn die Schwefelsäure des Metols

OH

$$NH \cdot CH_3 \cdot \frac{H_2SO_4}{2}$$

gerade durch die OH-Ionen abgesättigt ist.

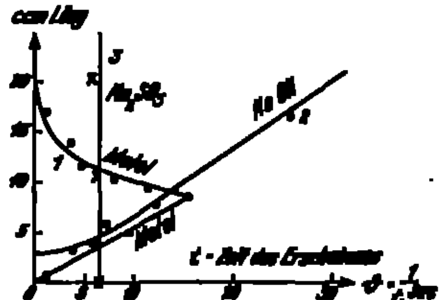


Abb. 135. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von:
1. Der Metolkonzentration: 5 ccm 1 n NaOH + *x* ccm 0,2 n Metol (Kurve 1).
2. Der Alkalikonzentration: 10 ccm 0,2 n Metol + *x* ccm 1 n NaOH (Kurve 2).
3. Der Sulfitkonzentration: 10 ccm 0,2 n Metol + 5 ccm 1 n NaOH + *x* ccm $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 20 proz. (Kurve 3).

Über die gegenseitige Austauschmöglichkeit der Alkalien in den Entwicklerlösungen sind von LUMIÈRE (*9*) und SEYEWETZ einerseits und in neuerer Zeit von SHEPPARD (*5*) und ANDERSON andererseits vor allem in Hinsicht auf den Ersatz der verschiedenen Alkaliarten (kaustisches, kohlensaures Alkali usw.) untereinander Versuche gemacht worden.

Die Ergebnisse von LUMIÈRE und SEYEWETZ sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die kaustischen Alkalien können sich in äquimolekularen Mengen bei allen Entwicklern vertreten.

2. Bei den Alkalikarbonaten sind die erforderlichen Mengen wesentlich größer als die entsprechenden äquimolekularen Mengen der kaustischen Alkalien.

3. Die Alkalikarbonate können sich nicht untereinander in ihren äquimolekularen Mengen ersetzen. Es ist z. B. wesentlich weniger K_2CO_3 notwendig als Na_2CO_3.

Diese Ergebnisse lassen sich zwanglos erklären durch die verschieden starke Dissoziation bzw. Hydrolyse der einzelnen Substanzen. Die Reihenfolge der OH-Ionenabspaltung ist z. B. NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, wie sie auch (Tabelle 115) für die Wirksamkeit in der Entwicklerlösung gefunden wurde. Die Kurve 2 in Abb. 135 ist ebenfalls in Übereinstimmung mit diesen Resultaten.

In Tabelle 115 sind die genaueren Ergebnisse von LUMIÈRE und SEYEWETZ mitgeteilt.

An die Stelle der Alkalien können also auch, wie die Tabelle 115 zeigt, Substanzen wie Trioxymethylen, Aceton usw. treten.

Die entwickelnde Intensität der Entwickler stellten LUMIÈRE und SEYEWETZ fest, indem sie die Zeit maßen, bis unter sonst gleichen Bedingungen ein Bild zu einer bestimmten Intensität (Dichte) entwickelt wurde.

Tabelle 115. Die gegenseitige Vertretung der Alkalien und bezogen auf gleiche Entwicklungs-

Alkali	Äquimolekulare Mengen g	Hydrochinon 1000 g H_2O, 40 g Na_2SO_3 sicc., 10 g Hydrochinon	Metochinon 1000 g H_2O, 60 g Na_2SO_3 sicc., 9 g Metochinon	Metolhydrochinon 1000 g H_2O, 50 g Na_2SO_3 sicc., 5 g Metol, 9 g Hydrochinon	Metol 1000 g H_2O, 50 g Na_2SO_3 sicc., 10 g Metol	Pyrogallol 1000 g H_2O, 25 g Na_2SO_3 sicc., 10 g Pyro
LiOH	10	10	10	10	10	10
NaOH	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
KOH	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
Li_2CO_3 sicc.	15,4	86	31,5	31,5	31,5	43
Na_2CO_3 sicc.	22,1	160	57	57	57	57
K_2CO_3 sicc.	28,7	196	47	47	47	54
Trioxymethylen . . .	12,5	14	14	14	14	14
Formaldehyd zu 35 %	24,1	24	24	28,5	31,5	24
Na_3PO_4	158,3	200	200	143	171,5	200
Aceton	20	457	143	114	114	428,5

Nach der Menge Alkali, welche die einzelnen Entwicklersubstanzen für gleiche Entwicklungsintensität erfordern, angeordnet, ergibt sich folgende Reihenfolge für die verschiedenen Entwicklersubstanzen:

1. Metochinon (geringste Alkalimenge)
2. Metolhydrochinon
3. Paramidophenol
4. Paraphenylendiamin
5. Hydramin
6. Pyrogallol
7. Hydrochinon.
8. Brenzkatechin
9. Metol
10. Eikonogen
11. Edinol
12. Adurol
13. Glyzin

Bei dem Glyzinentwickler wirken sehr kleine Mengen Hydroxyd weniger als entsprechende Mengen Karbonat. Dies erklären Lumière und Seyewetz folgendermaßen:

Im Glyzin $C_6H_4\langle{}^{OH}_{NH-CH_2-COOH}$ wird zuerst die Karboxylgruppe durch Hydroxyd neutralisiert, während dies bei Zusatz von Karbonaten, wie an der ausbleibenden CO_2-Entwicklung zu erkennen ist, nicht eintritt. Hydroxyd wird also vom Glyzin neutralisiert, Karbonat nicht. Der bei der Entwicklung entstehende HBr wird daher bei geringen Mengen Hydroxyd im Glyzinentwickler nicht neutralisiert, wohl aber bei Gegenwart von geringen Mengen Karbonaten.

Auffallend verhält sich auch (vgl. Tabelle 115) das Paraphenylendiamin. Es erfordert unverhältnismäßig große Mengen Karbonat. Diese Anomalie kann erklärt werden, indem man annimmt, daß das Paraphenylendiamin als starke Base die bei der Entwicklung entstehende Bromwasserstoffsäure stärker absorbiert als das Karbonat. Das gebildete Bromhydrat des Paraphenylendiamins wird aber von den Alkalikarbonaten schwerer zersetzt als von den Hydroxyden.

Zu ähnlichen Resultaten wie Lumière und Seyewetz kommen Sheppard (*14*, 186) und Mees. Sie fanden, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit für äquimolekulare Konzentrationen von NaOH, LiOH und KOH gleich ist, und daß für ihre Wirkung die Konzentration der Hydroxylionen allein ausschlaggebend ist.

Für die Geschwindigkeitskonstante K in der Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \lg \cdot \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma},$$

ihrer Ersatzmittel in den verschiedenen Entwicklern, geschwindigkeiten der Lösungen.

Eikonogen 1000 g H_2O 50 g Na_2SO_3 sicc. 25 g Eikonogen	Hydramin[1] 1000 g H_2O 15 g Na_2SO_3 5 g Hydramin	Edinol 1000 g H_2O 40 g Na_2SO_3 sicc. 10 g Edinol	Brenzkatechin 1000 g H_2O 40 g Na_2SO_3 sicc. 10 g Brenzkatechin	Adurol 1000 g H_2O 40 g Na_2SO_3 sicc. 10 g Adurol	Paramidophenol 1000 g H_2O 100 g Na_2SO_3 sicc. 10 g Paramidophenol	Glycin 1000 g H_2O 45 g Na_2SO_3 sicc. 17 g Glycin	Paraphenylendiamin 1000 g H_2O 60 g Na_2SO_3 sicc. 10 g Paraphenylendiamin
10	10	10	10	10	10	10	10
16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
31,5	—[2]	31,5	31,5	31,5	—[2]	101,5	491
57	—[2]	57	57	57	—[2]	203	787
47	—[2]	57	57	57	—[2]	124,5	600
14	20	14	7	8,5	14	—[2]	13
34	43	28,5	23	28,5	28,5	96	18
200	200	128,5	143	128,5	143	163	318
143	—	143	143	286	—	623,5	—[3]

worin t die Entwicklungsdauer und

γ bzw. γ_∞ die Entwicklungsfaktoren $\left(\frac{dD}{d\lg(\text{Exposition})}\right)$

für die Zeit t bzw. bei Ausentwicklung bedeuten (vgl. S. 218), ergab sich für

0,05 n KOH $K = 0{,}054$

0,10 n K_2CO_3 $K = 0{,}0061$ (Entwicklersubstanz $NH_2OH \cdot HCl$).

Nimmt man die Entwicklungsgeschwindigkeit proportional der Hydroxylionen-Konzentration an, so berechnet sich aus diesen Zahlen die Hydrolyse des K_2CO_3 in n/10 Lösung zu 5,4% (Dissoziation der KOH-Lösung 100% gesetzt). Die tatsächliche Hydrolyse des K_2CO_3 liegt etwas tiefer (ca. 3%). Zieht man noch in Betracht, daß die aus der Hydrolyse des NH_2OH stammenden Hydroxylionen einen zu hohen Wert für die Hydrolyse des K_2CO_3 erwarten lassen, so genügt die Übereinstimmung, um zu erweisen, daß die Karbonate und ähnliche Salze ihre Rolle im Entwickler vermöge ihrer hydrolytischen Dissoziation spielen.

In neuerer Zeit haben SHEPPARD (5) und ANDERSON speziell den gegenseitigen Ersatz von K_2CO_3 und Na_2CO_3 im Metolhydrochinonentwickler untersucht und das von dem vorstehend Erwähnten abweichende Resultat erhalten, daß äquimolekulare Mengen von Na_2CO_3 und K_2CO_3 in demselben Metolhydrochinonentwickler keinen verschiedenen Einfluß auf das Entwicklungsvermögen haben.

61. **Die Rolle des Sulfits.** Wie aus Abb. 135 S. 189 zu ersehen ist, hat **Sulfit** bei genügendem Überschuß von Alkali auf die Entwicklungsgeschwindigkeit keinen Einfluß (vgl. SHEPPARD [14, 107] und MEES).

Die Aufgabe, welche das Sulfit im Entwickler hat, liegt vielmehr im Schutz der Entwicklerlösung vor allzu starker Oxydation durch den Luftsauerstoff, die eine Abschwächung der Wirksamkeit des Entwicklers darstellen würde. Aus diesem Grunde ist auch bei dem Ansetzen von Entwicklerlösungen darauf zu achten, daß die Auflösung der Substanzen stets in der Reihenfolge:

1. Entwicklersubstanz,
2. Na_2SO_3,
3. Alkali

vorgenommen wird.

[1] Hydramin: Additionsprodukt von Hydrochinon und Paraphenylendiamin.
[2] Unvollständige Lösung. [3] Entwickelt nicht.

Die den Sauerstoff der Luft abfangende Wirkung der schwefligen Säure haben LUMIÈRE (*10*) und SEYEWETZ dazu benutzt, um an Stelle der allgemein verwendeten Salze der Entwicklersubstanzen luftbeständige Additionsverbindungen der freien Entwicklerbasen herzustellen. Sie erhielten z. B. folgende Additionsverbindungen:

Mit Paramidophenol . . . . $10 C_6H_4OH \cdot NH_2 + H_2SO_3$
Mit Metol . . . . $6 C_6H_4OH \cdot NHCH_3 + H_2SO_3$
Mit Paraphenylendiamin . . . . . $9 C_6H_4(NH_2)_2 + H_2SO_3$.

Die Löslichkeit der aus Metol erhaltenen Verbindung gestattet es, mit dieser Substanz durch einfachen Zusatz von Natriumsulfit Entwicklerlösungen herzustellen.

Über den genaueren Reaktionsmechanismus der Schutzwirkung des Sulfits hat J. RZYMKOWSKI (*1*) gearbeitet. Es ergab sich die Vorstellung, daß sich das Sulfit mit der Entwicklersubstanz und dem Sauerstoff in gekoppelter Reaktion umsetzt. Es wird dabei Sulfat und eine Thioschwefelsäure der (aromatischen) Entwicklersubstanz gebildet. Die Thioschwefelsäure wird zu einer Verbindung der Struktur R — SOH, die allerdings nicht nachgewiesen werden konnte, verseift. Die SOH-Gruppe absorbiert den Luftsauerstoff, wobei die entsprechende Sulfonsäure gebildet wird, und schützt so die entwickelnden Substituenten (OH, NH_2), die am gleichen Benzolring sitzen, vor der Oxydation, so daß sie für die Entwicklung wirksam bleiben.

69. Die gebräuchlichsten Entwicklersubstanzen[1]. Ihre Eigenschaften und Verarbeitung. Im folgenden sind die einzelnen Entwicklersubstanzen mit ihren Kennzeichen und einigen erprobten Entwicklerrezepten zusammengestellt. (Aus EDER [*9*, 328]; ANDRESEN [*1*] und [*3*], KAIL [*1*].)

Adurol — OH / Cl / OH

Farblose Nadeln oder Tafeln. Schmp.: 103° C.

Löslichkeit: Sehr groß in H_2O, Alkohol und Äther.

Charakteristische Reaktionen:

Wird durch H_2SO_4 konz. aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen in Prismen gefällt. Bei Gegenwart von kaustischen Alkalien aus wäßrigen Lösungen durch Äther nicht ausschüttelbar, wohl aber nach dem Ansäuern. Wird durch Oxydationsmittel in Chlorchinon (Schmp. 57° C) verwandelt.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept:

1000 g H_2O — 50 g Adurol
400 g Na_2SO_3 sicc. — 2,5 g KBr.
300 g K_2CO_3

Für den Gebrauch 1 : 3; Rapid-Entwickler; Bromkali wirkt klärend, verzögert wenig.

Amidol — OH / NH_2,HCl / NH_2,HCl

Farblose, leicht grau werdende Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Löslichkeit: 100 g H_2O bei 15° C . . . . 25 g
100 ccm 10proz. Na_2SO_3-Lösung bei 15° C . . 23 g
1000 ccm $\left\{ \begin{array}{l} 0{,}5\,\%\ Na_2SO_3 \\ 0{,}5\,\%\ Na_2CO_3 \end{array} \right\}$ bei 15° C . . . . . . 25,0 g

Schwerlöslich in Alkohol und in Äther.

[1] Über den Eisenoxalatentwickler vgl. S. 175 u. 225.

Charakteristische Reaktionen:

Wird durch HCl konz. aus der wäßrigen Lösung gefällt. Sulfithaltige Lösungen nehmen durch Zusatz von Pottasche eine blaue, mit kaustischen Alkalien eine bordeauxrote Färbung an. Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung intensiv rot, $FeSO_4$ färbt sie rosenrot, $K_4[Fe(CN_6)]$ rot; gibt bei der Oxydation kein Chinon.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept:

1000 ccm H_2O
100 g Na_2SO_3 sicc.
20 g Amidol.

Zum Entwickeln von Trockenplatten, Filmen und Papieren wird die Lösung normalerweise mit 3—4 Teilen Wasser verdünnt. — Amidol gibt bereits mit Sulfit allein einen Rapidentwickler und entwickelt langsam in schwachsaurer Lösung. Diese Eigenschaft läßt das Amidol für Entwicklung in den Tropen bzw. heißen Jahreszeiten geeignet sein, da der geringe Alkaligehalt der Entwicklerlösung die Gelatineschichten sehr schont. Auch für operierende Personen, deren Haut sehr empfindlich ist gegen Alkalien, ist das Arbeiten mit Amidol von Vorteil. — Bromkalium wirkt weniger verzögernd als klärend.

Brenzkatechin (OH, OH) Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmp.: 104° C.

Löslichkeit: 100 g H_2O bei 15° C . . . . 33,2 g
1000 ccm { 0,5 % Na_2SO_3 / 0,5 % Na_2CO_3 } bei 15° C . . . . . . 35,7 g
Leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Charakteristische Reaktionen:

Gegen Säuren und Alkalien wenig ausgeprägtes Verhalten. — Wäßrige Lösung wird durch einen Tropfen $FeCl_3$ smaragdgrün, darauffolgender Zusatz von Soda läßt nach Violettrot umschlagen. Bei Oxydation kein Chinon.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept:

I.	II.
500 ccm H_2O	500 g H_2O
50 g Na_2SO_3 krist.	7 g NaOH
10 g Brenzkatechin.	

Zum Gebrauch 1 Teil der Lösung I mit 2—6 Teilen der Lösung II mischen. — Mit Ätzalkalien liefert Brenzkatechin einen der stärksten Entwickler. — Bromkalium (1 : 10) wirkt verzögernd, einige Tropfen NaOH bzw. KOH-Lösung (1 : 10), zu der karbonat-alkalischen Entwicklerlösung zugesetzt, wirken beschleunigend.

Diogen (OH, SO_3Na, SO_3Na, NH_2) Farblose Nadeln. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Wenig gebräuchlich!

Eikonogen (OH, SO_3Na, NH_2) Rhombische Tafeln; verliert bei 110° C das Kristallwasser und zersetzt sich ohne zu schmelzen.

Löslichkeit: 100 ccm H_2O bei 15° C . . . . 7,6 g
100 ccm 10proz. Na_2SO_3-Lösung bei 15° C . . 4 g
1000 ccm { 0,5 % Na_2SO_3 / 0,5 % Na_2CO_3 } bei 15° C . . . . . . 8,2 g
Fast unlöslich in Alkohol und in Äther.

Charakteristische Reaktionen:

Mineralsäuren scheiden aus der wäßrigen Lösung die Amidonaphtholsulfosäure in Kristallnadeln ab. Färbt sich in Alkalien goldgelb. Gibt kein Chinon bei der Oxydation.

Keine ausgesprochen markanten Eigenschaften, daher wenig gebräuchlich.

Edinol

OH — CH_2OH — NH_2HCl (Benzolring)

Schmp.: 142° C.

Löslichkeit: 100 ccm H_2O bei 15° C . . . . 15,9 g
1000 ccm {0,5 % Na_2SO_3, 0,5 % Na_2CO_3} bei 15° C . . . . . . 9,7 g

Auch die freie Base ist zum Unterschied von Paramidophenol in Wasser leicht löslich.

Charakteristische Reaktionen:

Gibt bei der Oxydation kein Chinon. Bei Behandlung mit Chlorkalk entsteht keine Abscheidung, sondern nur leichte Trübung oder ölige Ausscheidung (Unterschied vom Paramidophenol).

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept.

1000 ccm H_2O		80 g Pottasche
50 g	Kaliummetabisulfit	5 g KBr.
50 g	Edinol	

Zum Gebrauch 1 Teil Lösung zu 10 Teilen Wasser.

Es können hochkonzentrierte Vorratslösungen angesetzt werden. Die Gebrauchslösungen lassen sich leicht abstimmen (vgl. z. B. F. Schmidt [1]). Geringe Temperaturempfindlichkeit. Bromkalium wirkt schleierwidrig.

Glyzin

OH — NH—CH_2 COOH (Benzolring)

Glimmerähnliche Plättchen, zersetzen sich beim Schmelzen.

Löslichkeit: 100 g H_2O bei 15° C . . . . 0,23 g
100 ccm 10proz. Na_2SO_3-Lösung bei 15° C . . Spuren
1000 ccm {0,5 % Na_2SO_3, 0,5 % Na_2CO_3} . . . . 12,8 g

Sehr schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Äther.

Charakteristische Reaktionen:

Bildet mit Mineralsäuren wasserlösliche Salze, dagegen nicht mit Essigsäure. Löst sich leicht in schwefligsauren, kohlensauren und kaustischen Alkalien. Liefert bei Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Kohlensäureentwicklung Chinon.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept:

1000 ccm H_2O	50 g Glyzin
125 g Na_2SO_3 sicc.	250 g K_2CO_3

Zum Gebrauch mit 3—5 Teilen Wasser verdünnen.

Glyzin ist, mit kohlensauren Alkalien angesetzt, ein ausgesprochener Zeitentwickler. Es läßt sich in hohem Grade abstimmen und entwickelt sehr klar. Diese Eigenschaften machen den Glyzinentwickler sehr geeignet für die **Standentwicklung**. (Obige konzentrierte Lösung mit 15 Teilen H_2O verdünnen; 20 Minuten bei 18° C Entwicklungsdauer.) Ein weiterer Vorteil ist die Möglich-

keit der Herstellung sehr konzentrierter Vorratslösungen (**Glyzinbrei** nach Hübl):

80 ccm H_2O	20 g Glyzin
25 g Na_2SO_3 sicc. (warm zu lösen!)	100 g K_2CO_3

Zum Gebrauch mit 15 Teilen Wasser verdünnen.

Bromkalium verzögert. — Der Glyzinentwickler ist sehr empfindlich gegen Spuren von Fixiernatron. Für die direkte **Braunentwicklung** von Kunstlichtpapieren ist Glyzin ebenfalls sehr geeignet. Ein Rezept hierfür ist z. B.:

1000 ccm H_2O	30 g Na_2SO_3 sicc.
25 g Glyzin	120 g K_2CO_3

Zum Gebrauch mit 8 Teilen Wasser verdünnen.

Hydrochinon (p-Dioxybenzol, OH / OH) Weiße Kristallnadeln. Schmp.: 169° C.

Löslichkeit: 100 ccm H_2O bei 15° C . . . . 5,7 g
100 ccm 10proz. Na_2SO_3-Lösung bei 15° C . . 4 g
1000 ccm $\left\{ \begin{array}{l} 0{,}5\ \%\ Na_2SO_3 \\ 0{,}5\ \%\ Na_2CO_3 \end{array} \right\}$ bei 15° C . . . . . . 7,4 g

Leicht löslich in Alkohol und in Äther (im Gegensatz zum Metol!).

Charakteristische Reaktionen:

Wird durch eine Lösung von 1 Teil H_2SO_4 konz. und 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ in 20 Teilen Wasser nicht in Chinon übergeführt. — Wird mit Salpetersäure dunkelrot, dann gelb; mit $FeCl_3$ braun.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept: Hydrochinon hat verschiedene Eigenschaften, die es, für sich allein verwandt, für den allgemeinen Gebrauch ungeeignet machen:

1. Das Entwicklungsvermögen für schwache Lichteindrücke ist gering.
2. Der Entwickler ist sehr temperaturempfindlich.
3. Der Entwickler schleiert stark, vor allem wenn Luft bzw. Sauerstoff an die im Entwickler befindliche Schicht gelangt (Luftschleier).
4. Es werden leicht starke, sehr deckende Schwärzen erreicht.

Die Eigenschaften 1 und 2 wirken vereint dahin, daß mit Hydrochinon eine relativ kurze Tonskala, also steile Gradation entwickelt wird. Daher wird Hydrochinon für sich allein fast nur in der Reproduktionstechnik angewandt, zumal, wenn die genannten Eigenschaften durch ätzalkalische Lösung noch besonders ausgeprägt werden:

Rezept für Kontrastplatten und Filme:

I.	II.
1000 ccm H_2O	1000 ccm H_2O
10 g Hydrochinon	20 g KOH
10 g Kaliummetabisulfit	
2 g KBr	

Zum Gebrauch gleiche Teile I und II.

Der erwähnte **Luftschleier** ist von R. Fuchs (*1*) (vgl. auch M. L. Dundon (*1*) und J. Charriou) genauer untersucht worden. Es wurde gefunden, daß der Luftschleier ein latenter, entwickelbarer Eindruck durch Oxydation von lichtempfindlichen Schichten ist, die mit Entwicklerlösung vollgesogen sind. Abwechselnde Einwirkungen von Luft und Entwickler addieren sich. Für die Abhängigkeit der Dichte D des Luftschleiers von der Oxydationszeit t des Entwicklers wurde die Beziehung

$$D = K \cdot \lg t$$

gefunden. Wird die Oxydation des Entwicklers katalytisch (OH-Ionen, Spuren von Cu; sonst sind keine Schwermetalle wirksam) beschleunigt, so wächst auch der Luftschleier. Den Entwickler vor Oxydation schützende Stoffe, wie z. B. Rohrzucker oder Hydrochinondisulfonat, hemmen die Bildung des Luftschleiers. Der Grad der Luftschleierbildung ist stark abhängig von der Entwicklersubstanz. Bei weitem am stärksten ist sie beim Hydrochinon und Eisenoxalat. Bei Metol, Glyzin, p-Aminophenol tritt deutlicher Luftschleier nur bei katalytischer Oxydation des Entwicklers auf. Amidol gibt keinen Luftschleier.

Die Entstehung des Luftschleiers soll nicht auf einer rein chemischen Reaktion, sondern auf Chemilumineszenz des Entwicklers beruhen. Die zur Erzeugung des Luftschleiers wirksame Strahlung soll beim Hydrochinon wahrscheinlich zwischen 450—390 $\mu\mu$ liegen.

Allgemeine Verwendung findet Hydrochinon in Kombination mit Metol (s. dort).

Hydrochinon-Sulfitlösungen, wie sie zuweilen als Vorratslösungen angesetzt werden, verderben bei mangelndem Luftabschluß leicht (s. J. PINNOW [1]).

Metol

OH (Benzolring) NH · CH₃ · $\frac{H_2SO_4}{2}$

Farblose Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Die freie Base schmilzt bei 87° C.

Löslichkeit: 100 ccm H_2O bei 15° C . . . . 4,8 g
100 ccm 10proz. Na_2SO_3-Lösung bei 15° C . . 2 g
1000 ccm { 0,5 % Na_2SO_3 / 0,5 % Na_2CO_3 } bei 15° C . . . . . . 4,5 g

Schwer löslich in Alkohol und Äther (im Gegensatz zum Hydrochinon). Die freie Base ist leicht in Alkohol und in Äther löslich.

Charakteristische Reaktionen:

Wäßrige Lösungen des Metols, welchen Alkalien (Na_2SO_3, Na_2CO_3, NaOH) zugefügt werden, enthalten die freie Base. Diese läßt sich mit Äther leicht ausschütteln. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt die freie Base als ölige Flüssigkeit, die mit der Zeit zu Kristallnadeln erstarrt. — Färbt sich mit HNO_3 rot, mit $FeCl_3$ rotbraun, mit $K_3[Fe(CN)_6]$ gelbrot. — Säuert man die wäßrige Metollösung mit H_2SO_4 an und fügt zu der eingekühlten Lösung KNO_2, so scheidet sich Nitrosometol in feinen Nadeln ab.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept. Der Metolentwickler ist einer der wertvollsten und vollkommensten Hervorrufer. Er hat die entgegengesetzten Eigenschaften des Hydrochinons: Er entwickelt eine sehr abgestufte lange Gradation bis zu hohen Dichten. Die Schwelle wird von Metol am besten von allen Entwicklern herausgearbeitet. Bromkalium wirkt nur in größeren Mengen verzögernd. Kleinere Mengen wirken bei schleierigem Negativmaterial klärend. Je nachdem man den Metolentwickler mit Soda oder Pottasche ansetzt, erhält man einen mehr oder minder rapiden Entwickler:

1.	2.
I. 500 ccm H_2O	1000 ccm H_2O
7,5 g Metol	15 g Metol
75 g Na_2SO_3 krist.	150 g Na_2SO_3 krist.
II. 500 ccm H_2O	75 g K_2CO_3
40 g Na_2CO_3	2 g KBr
2 ccm 10proz. KBr-Lösung	
Zum Gebrauch 1 Teil der Lösung I mit 2 Teilen der Lösung II mischen.	Zum Gebrauch mit 3—4 Teilen Wasser verdünnen.

Einen sehr gut abstimmbaren Entwickler ergibt Metol nur mit Sulfit, ohne Alkali gelöst und mit verschieden großem Bromkaligehalt. Ein solcher Entwickler eignet sich vorzüglich für methodische Entwicklung zum Ausgleich von Fehlexpositionen (vgl. Nr. 63, S. 190). — Mit viel Na_2SO_3 ergibt sich ein sog. „Feinkornentwickler". Das Prinzip solcher Feinkornentwickler beruht auf der Bromsilber lösenden Wirkung von Substanzen wie Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ usw.

Der Metolentwickler ist auch der ausgiebigste aller Entwickler (s. STRAUSS [1]).

Metolhydrochinon. Nach dem oben über das Metol einerseits und das Hydrochinon andererseits Gesagten läßt sich erkennen, daß die Kombination der beiden Entwicklersubstanzen einen Hervorrufer ergeben wird, der neben einer guten Ausnutzung der geringen Belichtungen auch eine vorzügliche Deckung in den hohen Schwärzungen liefert. In der photographischen Praxis ist er daher der meist angewandte Entwickler. Ein Rezept ist z. B.:

1000 ccm H_2O	50 g Na_2SO_3 sicc.	100 g K_2CO_3
5 g Metol	7 g Hydrochinon	2,5 g KBr

Zum Gebrauch 1 : 3 mit Wasser verdünnen!

Im **Metochinon**-Entwickler ist eine Verbindung von zwei Molekülen Metolbase mit einem Molekül Hydrochinon enthalten:

$$2\left[\text{OH}-C_6H_4-\text{NHCH}_3\right] + \text{OH}-C_6H_4-\text{OH}$$

Weißes Pulver. Schmp. 125° C.

Ortol Mischung von zwei Molekülen Methylorthoamidophenol mit einem Molekül Hydrochinon.

$$2\left[\text{OH}-C_6H_4-\text{NHCH}_3\right] + \text{OH}-C_6H_4-\text{OH}$$

Löslichkeit: Leicht löslich in Wasser; partiell (Hydrochinon) löslich in Alkohol und in Äther.

Charakteristische Reaktionen:

Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine tief bordeauxrote Färbung, aber auch Chinon.

Entwicklereigenschaften und Rezept: Ortol ergibt Hervorrufer, die in ihrer Wirkung zwischen den ausgesprochenen Rapid- und Zeitentwicklern liegen.

I.	II.
1000 ccm H_2O	1000 ccm H_2O
7,5 g Kaliummetabisulfit	120 g Na_2CO_3
15 g Ortol	180 g Na_2SO_3 krist.

Zum Gebrauch 1 Teil I mit 1 Teil II mischen.

Bromkalium wirkt außerordentlich verzögernd, KOH (1 : 10) sehr beschleunigend. Es ist saures Fixierbad zu verwenden.

Paramidophenol

$$\text{OH}-C_6H_4-\text{NH}_2\text{HCl}$$

Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die freie Base schmilzt bei 184° C.

Löslichkeit: 100 ccm H_2O bei 15° C . . . . 33 g

1000 ccm $\left\{\begin{array}{l}0{,}5\ \%\ Na_2SO_3\\0{,}5\ \%\ Na_2CO_3\end{array}\right\}$ bei 15° C . . . . . 3,3 g

Schwer löslich in Alkohol. Die freie Base ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol.

Charakteristische Reaktionen:

Wird durch HCl konz. aus der wäßrigen Lösung gefällt. — Schwefligsaure und kohlensaure Alkalien scheiden aus konzentrierten Lösungen die freie Base ab. Kaustische Alkalien scheiden ebenfalls die freie Base ab, lösen diese aber bei weiterem Zusatz von Hydroxyd unter Bildung von Phenolat auf. — Oxydationsmittel erzeugen leicht Chinon. Fügt man Chlorkalklösung zu einer mit HCl angesäuerten Paramidophenollösung, so entsteht anfangs eine violette Färbung; bei weiterem Zusatz fallen gelbe Flocken von Chinonchlorimid aus. Mit HCl angesäuerte Paramidophenollösung gibt mit KNO_2 eine Diazoverbindung, die mit α-Naphtholdisulfosäure und Alkalien einen ponceauroten Farbstoff liefert.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezepte. Paramidophenol gibt mit Hydroxyden angesetzt ausgesprochene Rapidentwickler, während es mit Pottasche und Soda langsam und sehr klar arbeitet. Es entwickelt den Schwellenwert gut aus und ergibt weiche, gut graduierte Negative.

Konzentrierter Rapid-Entwickler:

100 ccm H_2O
30 g Kaliummetabisulfit
10 g Paramidophenol

Konzentrierte Natronlauge bis zur Lösung des anfangs sich bildenden Niederschlags.

Die Bedeutung des Paramidophenols liegt in der Herstellbarkeit von sehr konzentrierten Entwicklerlösungen. Das von der „Agfa"-Berlin in den Handel gebrachte bekannte „Rodinal" ist z. B. ein Paramidophenolentwickler in sehr konzentrierter Form.

Sehr einfach ist beim Rodinal die Abstimmbarkeit auf Fehlexpositionen durch einfaches Verdünnen mit Wasser zu erreichen:

Für unterbelichtete Negative 1:35
Für richtig belichtete Negative . . . 1:20
Für überbelichtete Negative 1:10

Rodinal entwickelt sehr klar. Gibt in großer Verdünnung sehr weiche, in geringer Verdünnung kräftige Negative. Es ist auch für Standentwickler sehr geeignet:

Mit Rodinal 1:50 ist das Bild in ca. 20 Minuten fertig entwickelt
" " 1:75 " " " " " 30 " " "
" " 1:100 " " " " " 40 " " "
Temperatur: 18° C.

Paraphenylendiamin



Weiße Tafeln. Schmp. 147° C.

Charakteristische Reaktionen:

Gibt mit H_2S und $FeCl_3$ in saurer Lösung einen violetten Farbstoff (Thionin).

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept: Der Paraphenylendiaminentwickler ergibt ein sehr feines Silberkorn. Er ist ein ausgesprochener Zeitentwickler, der die einzelnen Körner sehr langsam durchentwickelt (vgl. Kapitel II, A, 1, Nr. 26, S. 69).

Vorschrift (s. Lumière (4, 260) und Seyewetz):

1000 ccm H_2O
10 g p-Phenylendiamin
60 g Na_2SO_3 sicc.

Pyrogallol

$C_6H_3(OH)_3$ (1,2,3) Farblose Nadeln. Schmp. 133,5° C.

Löslichkeit: 100 ccm H_2O bei 15° C . . . . 52,4 g
100 ccm 10proz. Na_2SO_3-Lösung bei 15° C . . 59 g
1000 ccm { 0,5 % Na_2SO_3, 0,5 % Na_2CO_3 sicc. } bei 15° C . . . 41,8 g

Leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Charakteristische Reaktionen:

Sulfithaltige Lösungen von Pyrogallol bräunen sich auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge. — Pyrogallol ist mit Äther aus sulfithaltiger, nicht aber aus pottaschehaltiger Lösung ausschüttelbar. — Wird eine verdünnte Pyrogallollösung mit einer konzentrierten Lösung von $FeSO_4$ versetzt, so entsteht eine blaue Färbung. — HNO_3 ergibt eine dunkelrote Färbung; $FeCl_3$ ergibt erst blaue, dann braune Färbungen. Färbt sich mit $K_4[Fe(CN)_6]$ rot.

Eigenschaften des Entwicklers und Rezept. Mit Pyrogallol entwickelte Negative zeichnen sich vor allem durch eine sehr weiche Gradation und eine sehr feine Durchzeichnung in den großen Schwärzen (den Lichtern) aus. Allerdings entwickelt Pyrogallol, vor allem mit Karbonaten angesetzt, die Schwelle nicht sehr weitgehend aus. Für kurze Momentaufnahmen ist es daher ungeeignet, sehr dagegen für Porträts.

I. 1000 ccm H_2O
50 g Pyrogallol
50 g Kaliummetabisulfit
270 g Na_2SO_3 krist.

II. 1000 ccm H_2O
210 g Na_2CO_3 krist.

Zum Gebrauch 1 Teil I, 1 Teil II und 4 Teile H_2O mischen.

Bromkalium wirkt als sehr energischer Verzögerer.

Das mit Pyrogallol entwickelte Silber hat einen braunen Ton (s. S. 158).

63. Der Ausgleich von Fehlexpositionen. Für den Ausgleich von Fehlexpositionen sind verschiedene Systeme (vgl. z. B. HÜBL [9]) vorgeschlagen worden, die sich auf die allgemeine Regel:

bei Überbelichtung Verwendung von konzentriertem, viel KBr enthaltendem Entwickler,

bei Unterbelichtung Verwendung von verdünntem Entwickler

gründen. Durch Anwendung eines konzentrierten, kräftig arbeitenden Entwicklers erhalten bei Überbelichtung die geringen Dichten noch einigermaßen die Möglichkeit, den großen Dichten gegenüber herauszukommen. Bei Unterbelichtungen wird durch einen sehr verdünnten Entwickler den geringen Schwärzungen Zeit zur Ausentwicklung gegeben, bevor die großen Schwärzungen zu stark gedeckt werden. Die Angleichung eines Entwicklers an diese Verhältnisse durch Verdünnen, Bromkalizusatz, Temperaturerhöhung, Alkaliauswahl usw. heißt Abstimmung des Entwicklers.

Die wirkungsvollste Abstimmung ist mit Metol zu erreichen. Man entwickelt zunächst mit Metolsulfit, ohne Alkali. Je nachdem wie in diesem Bad das Bild erscheint, kann leicht beurteilt werden, ob Fehlbelichtung oder richtige Belichtung vorliegt. Entsprechend dieser Feststellung wird Sodalösung hinzugegeben und zu Ende entwickelt. Stark unterbelichtete Bilder können im Metolsulfit zu Ende entwickelt werden. Starke, ca. 10fache Fehlbelichtungen lassen sich auf diese Weise gut ausgleichen.

Das gleiche Verfahren läßt sich mit Erfolg auch mit Rodinal (s. dort) ausführen.

Systematische Methoden sind weiterhin für die **Feststellung der Ausentwicklung** angegeben worden.

Die sogenannte **Faktorenentwicklung** und **Thermoentwicklung** gehören hierhin.

Die von A. WATKINS (vgl. z. B. REBENSTORFF-PATERSON [1]) ausgearbeitete **Faktorenentwicklung** gründet sich auf den Satz, daß die Zeit vom Erscheinen der ersten Bildspuren bis zur Ausentwicklung des Bildes eine der jeweils angewandten Entwicklersubstanz charakteristische Zeit ist. Dabei haben auch Konzentration und Alkaligehalt im allgemeinen keinen Einfluß auf diese Ausentwicklungszeit bzw. diesen Faktor. Der Faktor ergibt mit der Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren multipliziert die Zeit der Ausentwicklung. Einige solcher von WATKINS ermittelten Faktoren sind:

Rodinal	40	Glyzin	14	für 18—20° C.
Hydrochinon . .	5	Metol-Hydrochinon	14	
Metol	30	Adurol	5	
Pyrogallol	6	Ortol	10	

Die von ANDRESEN angegebene **Thermoentwicklung** ist besonders bei sehr schwankenden Temperaturen (Tropen) von Vorteil. Es wird ein Metolentwickler verwandt:

I. 1000 ccm H_2O
10 g Metol
100 g Na_2SO_3 krist.

II. 400 ccm H_2O
40 g K_2CO_3
0,5 g KBr

Aus der Tabelle 116 sind für diesen Entwickler die günstigsten Mischungsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen zu entnehmen, wobei als Ausentwicklungszeit in jedem Fall (bei richtiger Belichtung!) 5—7 Minuten anzunehmen ist.

Tabelle 116. **Mischungsverhältnisse des Metolentwicklers** (vgl. Text) **für Thermoentwicklung.**

Temp. °C.	ccm Lsg. I	ccm Lsg. II	Temp. °C.	ccm Lsg. I	ccm Lsg. II
15	50	36	23	50	5
16	50	30	24	50	4
17	50	22	25	50	3
18	50	18	26	50	2
19	50	14	27	50	2
20	50	11	28	50	1
21	50	9	29	50	1
22	50	7	30	50	0

Bei ein und demselben Entwickler hat die Temperatur einen recht erheblichen Einfluß auf die Wirksamkeit.

Tabelle 117 enthält die **Temperaturkoeffizienten** (per 10° C) einiger Entwickler nach SHEPPARD (*14*, 104) und MEES (vgl. auch S. 227).

Tabelle 117. **Temperaturkoeffizienten** (pro 10° C) **einiger Entwickler.**

$$\frac{K+10^\circ}{K}\left(K = \frac{1}{t}\lg\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty-\gamma},\ \text{bei } 20^\circ\,\text{C}\right).$$

Entwicklersubstanz	Emulsion A	Emulsion B	Emulsion C	Entwicklersubstanz	Emulsion A	Emulsion B	Emulsion C
Eisenoxalat . . .	1,60	1,90	1,70	Hydrochinon . . .	—	2,20	2,50
Eisencitrat . . .	1,52	—	—	Paramidophenol .	—	—	1,50
Eisenfluorid . . .	1,54	—	—	Metol	—	—	1,35
Hydroxylamin . .	—	—	2,00				

64. Hellichtentwicklung (Desensibilisation). Für die Praxis der Entwicklung ist die in neuster Zeit von LÜPPO-CRAMER eingeführte **Hellichtentwicklung** mit Hilfe der **Desensibilisation** der Schicht von Wichtigkeit.

Lüppo-Cramer fand auf Grund einer Anregung durch König, daß gewisse Farbstoffe unbelichtetes Bromsilber praktisch vollkommen für Licht unempfindlich machen, ohne dabei ein schon vorhandenes latentes Bild zu zerstören, bzw. ohne diesem die Entwicklungsfähigkeit zu nehmen. Mit Hilfe solcher Farbstoffe ist es also möglich, belichtete Platten bei hellem (gelbem) Licht zu entwickeln. Die Desensibilisation der Schicht geschieht entweder durch ein Vorbad der belichteten Schicht in der Desensibilisatorlösung oder durch Zusatz des Desensibilisators zum Entwickler. Die Desensibilisation der Schicht, welche nach 1—2 Minuten Einwirkung des Desensibilisators erzielt wird, hat natürlich im Dunkeln zu geschehen.

Das Verfahren der Hellichtentwicklung hat den großen Vorteil, daß die Entwicklung in allen ihren Stadien bequem verfolgt und der Endpunkt der Entwicklung mit großer Sicherheit festgestellt werden kann.

Als ersten geeigneten Farbstoff fand Lüppo-Cramer ([*10*], s. auch [*16*]) das Phenosafranin.

Bei der praktischen Ausführung der Hellichtentwicklung mit Phenosafranin werden

10 ccm Phenosafraninlösung 1 : 2000
zu
100 ccm gebrauchsfertigen Entwickler

gefügt. Nachdem die exponierten Platten 1 Minute in diesem Entwickler bei gewöhnlicher Dunkelkammerbeleuchtung gelegen haben, können sie bei hellem, gelben Licht zu Ende entwickelt werden.

In neuster Zeit sind von den Höchster Farbwerken zwei Farbstoffe gefunden worden, welche dem Phenosafranin gegenüber gewisse Vorteile besitzen. Es sind das Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb. Das **Pinakryptolgrün** kann als Vorbad und als Zusatz zum Entwickler Verwendung finden. Als Vorbad wird eine Lösung von

0,04 % Pinakryptolgrün

angewandt. Als Entwicklerzusatz werden

4—6 ccm Pinakryptolgrünlösung 1 : 1000
zu
100 ccm gebrauchsfertigen Entwickler

gegeben. In beiden Fällen wird die Platte ca. 2 Minuten bei Dunkelheit im Bad gelassen und dann bei hellgelbem Licht ausentwickelt.

Pinakryptolgelb, wohl der vollkommenste Desensibilisator, wird am vorteilhaftesten als Vorbadzusatz angewandt. Die Lösung des Vorbades soll

0,05 % an Pinakryptolgelb

sein. Das Pinakryptolgrün, wie vor allem auch das Pinakryptolgelb haben die bedeutsame Eigenschaft, auch **panchromatische** Platten zu desensibilisieren und zur Hellichtentwicklung zuzulassen. Jedoch sind für derartige Schichten einige Vorsichtsmaßnahmen zu treffen: Die Badezeiten (im Dunkeln bzw. bei Dunkelkammerbeleuchtung) sind zu verlängern und die Lichtquelle, bei der die Ausentwicklung vorgenommen werden soll, ist nicht zu hell zu wählen. Es gelang auch in einer Körperklasse sowohl Sensibilisatoren wie Desensibilisatoren herzustellen (König [*1*] und Schuloff).

Über die Theorie der Desensibilisation hat Lüppo-Cramer (*12*) eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht. Er führt die Desensibilisierung auf eine Oxydationswirkung der Farbstoffe zurück. Kögel (*9*) und Steigmann nehmen an, daß der Desensibilisator den für die photochemische Reduktion des Bromsilbers erforderlichen Wasserstoff abfängt, ehe die Reduktion des Bromsilbers einsetzen kann. Gegen diese Auffassung wendet sich H. H. Schmidt (*8*).

Eine weitere Theorie entwickelte Sheppard (*4*), indem er annimmt, daß der Desensibilisator mit Halogensilber Komplexverbindungen, vornehmlich an

den Grenzflächen Silbersulfid-Halogensilber bzw. Silber-Halogensilber, bildet und so die Entwicklung hemmt.

Die Abhängigkeit der desensibilisierenden Wirkung von Konstitution und Konzentration der Farbstoffe, sowie von Wellenlänge und Menge des wirksamen Lichtes untersuchten SEYEWETZ (7) und STAMMREICH. Von Bedeutung für die Konstitution desensibilisierender Farbstoffe scheinen chinoide chromophore Gruppen zu sein. Dagegen scheinen Aminogruppen keine Rolle zu spielen. Kernsubstituenten verringern die Wirkung. STAMMREICH (1) und THÜRING zeigten, daß die größte Desensibilisierungswirkung im Blau und Ultraviolett eintritt.

HÜBL (5) hat eingehende Studien über die Desensibilisierung bzw. über die Hellichtentwicklung panchromatischer Schichten gemacht. Als wichtigstes Ergebnis fand er, daß die Desensibilisierung für die verschiedenen Spektralgebiete bei den einzelnen Desensibilisatoren verschieden ist.

Eine sensitometrische Untersuchung der Desensibilisation führten ARENS (6, 111) und EGGERT aus. Sie ermittelten die Schwärzungsflächen (vgl. Kapitel II, C, d, Nr. 69, S. 289) desensibilisierter Schichten. Ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Desensibilisierung ließ sich jedoch nicht definieren.

Eingehende Untersuchungen über den Einfluß der Desensibilisation auf die sensitometrischen Eigenschaften einer Reihe von Emulsionen (normaler, orthochromatischer und panchromatischer) bei den verschiedenen Anwendungsarten der Desensibilisatoren (Vorbad, Entwicklerzusatz) hat DÜRR (1) gemacht.

Die einzelnen Entwicklersubstanzen verhalten sich den Desensibilisatoren gegenüber nicht ganz gleichartig. Bei Hydrochinon wird z. B. die Entwicklungsgeschwindigkeit erheblich beschleunigt, bei Amidol verzögert. Bei Metolhydrochinon hängt die Beeinflussung von dem Verhältnis der beiden Entwicklersubstanzen ab.

In neuester Zeit haben H. MEYER (8) und R. WALTHER gefunden, daß Quecksilbercyanid ein sehr guter Desensibilisator ist.

Physikalische Entwicklung.

Bei der „physikalischen" Entwicklung wird im Gegensatz zur „chemischen" Entwicklung das latente Bild durch Anlagerung von Silber, welches nicht aus der ursprünglichen Schicht stammt, sondern von außen mit dem Entwickler in die Schicht eingeführt wird, entwickelt. Demgemäß besteht ein physikalischer Entwickler aus einem löslichen Silbersalz (im allgemeinen $AgNO_3$) und einem Reduktionsmittel (meist einer der bekannten Entwicklersubstanzen). Um die Silberabscheidung im Entwickler möglichst langsam ablaufen zu lassen, wird nur ein schwaches Alkali (Na_2SO_3) zugesetzt.

Je nachdem man vor dem Fixieren oder nach dem Fixieren entwickelt, ergibt sich folgende Einteilung:

1. Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren,
2. Physikalische Entwicklung nach dem Fixieren.

65. Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren. Diese Methode findet bei dem nassen Kollodionverfahren (vgl. S. 477) Anwendung. Ein erprobtes Rezept ist (s. J. EDER [18a]):

10 g Hydrochinon	1000 ccm H_2O
6 g Zitronensäure	300 ccm $AgNO_3$-Lösung (1 : 30).

Die Silbernitratlösung wird erst beim Gebrauch zugesetzt.

Für die Bromsilbergelatineschichten hat dieses Verfahren in keiner Weise Bedeutung.

66. Physikalische Entwicklung nach dem Fixieren. Dagegen hat die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren in verschiedenen Fällen wissenschaftliches Interesse erlangt (vgl. z. B. S. 146). In der neueren Literatur wird diese Entwicklungsart häufig allein als „physikalische Entwicklung" bezeichnet.

Praktisch verfährt man folgendermaßen: Nach dem Ausfixieren (im Dunkeln!) wird die Platte gut gewässert und darauf getrocknet. Dann gelangt sie in eine sorgfältig gesäuberte Glasschale, worin sie mit der fertigen Entwicklerlösung übergossen wird. Der Entwickler wird von der trocknen Schicht aufgesaugt, und in der Schicht tritt jetzt vornehmlich an den Stellen des latenten Bildes die Reduktion des Silbernitrats zu Silber ein.

Vorschriften für physikalische Entwickler (s. LUMIÈRE [19] und SEYEWETZ) sind:

I.	II.
18,0 g Na_2SO_3 sicc.	2,0 g Na_2SO_3 sicc.
7,5 ccm 10 proz. $AgNO_3$-Lösung	2,0 g Paraphenylendiamin.
Auffüllen auf 100 ccm!	Auffüllen auf 100 ccm!

Zum Gebrauch 150 ccm Lösung I und 30 ccm Lösung II mischen.
Entwicklungsdauer bis zu 2 Stunden.

oder (s. LÜPPO-CRAMER [9a, 44]):

5 g Metol	240 ccm H_2O
10 g Zitronensäure	10 ccm Gummiarabikumlösung 20 %

Zu 50 ccm dieser Lösung 2 ccm 10 proz. $AgNO_3$-Lösung vor dem Gebrauch zusetzen.

LUMIÈRE (19, 178) und SEYEWETZ fanden auch einen Entwickler, der Quecksilber statt Silber ausscheidet, sehr wirksam:

I. 100 ccm H_2O
20 g Na_2SO_3 krist.
10 g $HgBr_2$

II. 100 ccm H_2O
2,0 g Na_2SO_3 krist.
2,0 g Metol.

Zum Gebrauch 70 ccm I zu 30 ccm II mischen.

LUMIÈRE (19) und SEYEWETZ haben weiterhin zuerst darauf hingewiesen, daß für die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren die Art des Fixierens von großer Bedeutung ist. Wie die Tabelle 84, S. 132 beweist, werden durch das Thiosulfat nicht unerhebliche Mengen des latenten Bildsilbers aus der Schicht herausgelöst. Auf diese Weise wird aber die Lichtwirkung bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren sehr abgeschwächt, wodurch der Unterschied zwischen der Empfindlichkeit einer Schicht bei chemischer und physika-

Tabelle 118. Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer physikalisch, nach dem Fixieren entwickelten (Hg-Entwickler, s. nebenstehend) Emulsion von der Konzentration des Fixierbades.

Belichtungsdauer Sekunden	Konzentration des Fixierbades %	Relative Empfindlichkeit (Bild entwickelt vor dem Fixieren)
10	20	0,0
10	10	0,08
10	5	0,10
10	2	0,12
10	1	0,16
10	0,5	0,27
10	0,25	0,60
10	chemisch entwickelt	1,0

Tabelle 119. Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer physikalisch, nach dem Fixieren entwickelten Emulsion vom Zusatz von Natronlauge zum Fixierbad.

Belichtungsdauer Sekunden	Konzentration des Fixierbades %	Zugesetzte Natronlauge 10 proz. ccm	Relative Empfindlichkeit (Bild entwickelt vor dem Fixieren)
10	5	0,05	0,10
10	5	0,50	0,27
10	5	1,00	0,35
10	5	4,00	0,60
10	chemische Entwicklung		1,00

lischer Entwicklung nach der Fixierung erklärlich ist. Die Abschwächung des latenten Bildes durch das Fixieren kann jedoch weitgehend verhindert werden durch Zusatz von Alkali zum Fixierbad, ebenso wie die Abschwächung durch saure Fixierbäder bedeutend gefördert wird. Zweckmäßig wird fixiert mit:

1400 ccm H_2O
600 g $Na_2S_2O_3$ krist.
300 ccm 1 n-NaOH.

Bei Anwendung genügend verdünnten und alkalischen Fixierbades erreicht man annähernd die gleiche Ausnutzung des latenten Bildes wie bei der chemischen Entwicklung (Tabelle 118/119, s. MEIDINGER [1, 101/102]).

β) Statik und Kinetik des Entwicklungsvorganges.

In dem folgenden Kapitel sollen alle Beobachtungen zusammengefaßt werden, die über die chemische Reaktion des Entwicklungsvorganges gemacht worden sind, und zwar unabhängig von der Verknüpfung des latenten Bildes mit dem Entwicklungsvorgang. Im Mittelpunkt der Betrachtungen steht daher der Verlauf der Entwicklung bei einer bestimmten Belichtungszeit, und nicht bei vielen, also nicht eigentlich die Schwärzungskurve. Denn es interessiert hier vor allem die Abhängigkeit des Entwicklungsprozesses von der Entwicklerzusammensetzung und nicht von der Masse des latenten Bildes.

Von diesem Standpunkt aus ist der Entwicklungsvorgang historisch zuerst untersucht worden. Es liegt daher umfangreiches Material vor. Bei weitem den größten Anteil an diesen Untersuchungen haben SHEPPARD (14) und MEES, deren Ergebnisse daher im folgenden in übersichtlicher und konzentrierter Form wiederzugeben sind.

Die Untersuchungen der erwähnten Art können naturgemäß, da sie nicht den Zustand des einzelnen Bromsilberkorns berücksichtigen, niemals den Entwicklungsvorgang in seinem eigentlichen Wesen ergründen. Zu diesem letzten Ziel können sie nur eine gewisse Richtung angeben.

Die Reaktionsgleichung und die Statik des Entwicklungsvorganges.

67. Die Entwicklung in saurer Lösung mit Eisenoxalat. Da bei den üblichen organischen Entwicklern der Reaktionsmechanismus schwer zu übersehen ist, wurde von SHEPPARD und MEES vor allem die Entwicklung mit Eisensalzen, im besonderen mit Eisenoxalat, zu den Untersuchungen herangezogen. Die Reaktion kann hier leicht analytisch verfolgt werden, und störende Nebenreaktionen treten nicht auf.

Im Eisenoxalat ist das Eisen als komplexes Anion $Fe(C_2O_4)_2''$ vorhanden, welches in Gegenwart eines Überschusses von freien Oxalationen entsprechend dem Gleichgewicht

$$Fe(C_2O_4)_2'' \rightleftarrows FeC_2O_4 + C_2O_4''$$

beständig ist.

Die chemische Gleichung für die Entwicklung mit Eisenoxalat kann geschrieben werden:

$$Ag^{\cdot} + Fe(C_2O_4)_2'' = Ag_{met.} + Fe(C_2O_4)_2',$$

d. h. die Silberionen, welche durch Lösung des AgBr der Schicht entstehen und deren Konzentration als konstant anzusehen ist (AgBr als fester Körper im Lösungsgleichgewicht), werden in metallisches Silber verwandelt.

Wichtig für die Vorstellung des Entwicklungsvorganges ist die Frage, ob die Entwicklung einen umkehrbaren Prozeß darstellt. Die verzögernde

Wirkung des Bromkaliums deutet darauf hin. ARMSTRONG (*1*) sowie HURTER (*4*) und DRIFFIELD haben zuerst ein Gleichgewicht angenommen und ABEGG (*5*) hat darauf hingewiesen, daß die verzögernde Wirkung des Bromkaliums durch Löslichkeitsverminderung des Silberions in dem Gleichgewicht

$$AgBr_{fest} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Br'$$

zu erklären ist. SHEPPARD und MEES schließlich fanden, daß erstens Zusatz von Ferrioxalat zum Entwickler die Entwicklungsgeschwindigkeit stark herabsetzt und daß zweitens ein entwickeltes Negativ in einer Lösung von Ferrioxalat und KBr völlig ausgebleicht wird (d. h. das Silber wird in Bromsilber zurückverwandelt). Nach diesen Befunden kann die Annahme einer reversiblen Reaktion für die Entwicklung mit Ferrooxalat als sichergestellt gelten.

Für die Gleichgewichtsbedingung ergibt sich folgender Ausdruck: Aus

$$Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag_{met.} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

folgt

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}]\cdot[Ag^{\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]} = \text{konst.}$$

Da weiter gilt:

$$AgBr_{fest} \rightleftarrows AgBr_{gelöst} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Br',$$

ergibt sich

$$[Ag^{\cdot}]\,[Br'] = \text{konst.},$$

so daß durch Zusammenziehung beider Teilresultate folgt:

$$\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]\,[Br']} = \text{konst.} = K.$$

Die Gleichgewichtskonstante wurde von SHEPPARD (*14*, 106 ff.) und MEES neben anderen weniger brauchbaren Methoden durch Ermittlung der Grenzwerte Ausbleichung—Entwicklung festgestellt. Versuchsstreifen von Platten, die zur Hälfte belichtet, zur anderen Hälfte unbelichtet waren, wurden in das Reaktionsgemisch gebracht und beobachtet, ob sie entwickelt oder ausgebleicht wurden. So konnten durch Einengen der Grenzbedingungen Entwicklung—Ausbleichen obere und untere Grenzwerte von K gefunden werden. Die Reaktionsgemische wurden durch Hinzufügen von gemessenen Mengen gestellter Ferri- bzw. Ferrosulfatlösung zu Kaliumoxalatlösung hergestellt.

In Tabelle 130 sind einige Versuche zur Ermittlung von K auf die beschriebene Weise wiedergegeben.

Tabelle 130. Ermittelung der Gleichgewichtskonstanten der Entwicklungsreaktion mit Eisenoxalat (Konzentrationen: g-Mole · ccm^{-1}).

Volumen ccm	Gramm-Mole Ferroion	Gramm-Mole Ferriion	Gramm-Mole Bromion	$K = \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\cdot v}{[Fe^{\cdot\cdot}][Br']}$ + Entwicklung − Ausbleichung
a) Variation der Konzentration des Ferriions und Ferroions.				
25	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}21 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	710 +
25	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}50 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	660 —
25	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}74 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	600 —
				K liegt also zwischen 710 und 660
25	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	710 +
25	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}65 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	690 —
				K liegt zwischen 710 und 690
25	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	660 —
25	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{-6}$	690 +
				K liegt zwischen 660 und 690

Mittelwert K = 683.

v Volumen ccm	Gramm-Mole Ferroion	Gramm-Mole Ferriion	Gramm-Mole Bromion	$K = \frac{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot v}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]\,[Br']}$ + Entwicklung − Ausbleibung	
b) Variation der Konzentration des Ferriions und Bromions.					
25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	700 +	686
25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$	672 −	
25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	650 −	670
25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	690 +	
25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	674 −	682
25	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$	690 +	
Mittelwert $K = 680$.					
c) Variation des Volumens v und der Konzentration des Ferriions.					
100	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-3}$	685	679
100	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-3}$	673	
Mittelwert: $K = 679$.					

K ist also zu 680 gefunden. Die Konzentrationen des Bromions sind zwischen n/10—n/80 variiert. Nimmt man die Dissoziation des KBr zu 90% an, so ergibt sich mit dieser Korrektur:

$$K = 680 : 0,90 = 755.$$

Bei einer Bromionenkonzentration von n/1000 ($= 10^{-6}$ g-Mole · ccm^{-1}) müßte daher die Konzentration des Ferriions 1800mal größer sein als die des Ferroions, wenn keine Entwicklung eintreten soll. Die Entwicklung wird also bei der praktischen Anwendung des Eisenoxalatentwicklers durch die auftretenden Oxydationsprodukte (Ferriion) nicht merklich gehemmt werden, wie es in der Tat der Fall ist.

68. **Entwicklung in alkalischer Lösung.** Für alkalische Hydroxylaminlösung ergab sich folgende Reaktionsgleichung:

$$2Ag^{\cdot} + 2NH_2O' = 2Ag + 2H_2O + N_2.$$

(In alkalischer Hydroxylaminlösung tritt das Ion NH_2O' auf:

$$NH_2OH + NaOH = NH_2ONa + H_2O.)$$

Die Gleichung ist durch Messung des reduzierten Silbers bei gleichzeitiger Bestimmung des verbrauchten Hydroxylamins geprüft worden.

Auf ähnliche Weise ergibt sich für Wasserstoffsuperoxyd, welches ebenfalls Entwicklereigenschaften besitzt, folgende Reaktionsgleichung:

$$2Ag^{\cdot} + 2O_2H' = 2Ag + 2O_2 + H_2.$$

(Für H_2O_2 in alkalischer Lösung wird angenommen (s. Calvert [11]):

$$H_2O_2 + NaOH = Na^{\cdot} + O_2H' + H_2O.)$$

Bei den organischen Entwicklersubstanzen gestalten sich Untersuchungen, wie sie beim Eisenoxalat erwähnt sind, sehr schwierig. Die Ermittlung einer Reaktionsgleichung stößt insofern auf Schwierigkeiten, als diese Substanzen bereits durch die Luft stark oxydiert werden. Es gelang bisher nicht, diese Körper neben Sulfit und Alkali sicher quantitativ zu bestimmen.

Für Hydrochinon fand Andresen (zitiert in Eder [9, 312]), indem er zu einer alkalischen Entwicklerlösung einen großen Überschuß von AgBr fügte und annahm, daß durch diesen Überschuß der Entwickler vollkommen und nur durch die Entwicklungsreaktion verbraucht bzw. oxydiert wäre, einen Umsatz von 2 Molekülen AgBr pro Molekül Hydrochinon. Da als Oxydationsprodukt Chinon nachgewiesen werden konnte, ergibt sich für Hydrochinon mit großer

Wahrscheinlichkeit die Reduktionsgleichung (vgl. SHEPPARD [*14*, 169] und MEES):

$$C_6H_4(O')_2 + 2\,Ag^{\cdot} = C_6H_4O_2 + 2\,Ag\,.$$

Da weiterhin eine Lösung von Chinon und KBr ein Negativ unter Umwandlung des Ag zu AgBr ausbleicht, muß auch die Entwicklung mit Hydrochinon als ein im Grunde reversibler Prozeß angesehen werden. Daß er es tatsächlich nicht ist, wie die Wirkungslosigkeit von Chinon im Entwickler in bezug auf die Verzögerung der Entwicklungsgeschwindigkeit erkennen läßt, wird durch Nebenreaktionen mit dem Chinon bedingt. Mit Alkali bildet Chinon z. B.:

$$C_6H_4O_2 + 2\,OH' \rightleftarrows C_6H_4(O')_2 + H_2O_2\,.$$

(Hydrochinon)

Mit atmosphärischem Sauerstoff werden ebenfalls von Chinon in Gegenwart von Alkali komplizierte Körper gebildet, die Entwicklereigenschaften besitzen. Auch Sulfit stört in dieser Weise. SHEPPARD (*14*) und MEES nehmen an, daß Sulfit mit Chinon Hydrochinon und Dithionat bildet:

$$C_6H_4O_2 + 2\,SO_3'' = C_6H_4(O')_2 + S_2O_6''\,.$$

Bei der Entwicklung mit p-Aminophenol oder auch mit dem sehr ähnlich konstituierten p-Phenylendiamin wird wahrscheinlich Imidochinon gebildet, wie aus der Bildung von Imidochinon bei Einwirkung von Silberoxyd auf die genannten Körper in ätherischer Lösung geschlossen werden kann. Nimmt man p-Aminophenol bzw. p-Phenylendiamin als zweibasische Säuren an, so ist die Entwicklungsreaktion im Prinzip folgendermaßen zu denken:

$$C_6H_4(NH')(O') + 2\,Ag^{\cdot} = C_6H_4(NH)O + 2\,Ag$$

bzw.

$$C_6H_4(NH')_2 + 2\,Ag^{\cdot} = C_6H_4(NH)_2 + 2\,Ag\,.$$

Da die Imidochinone sehr unbeständig sind, insbesondere mit Wasser sofort reagieren, werden bei der Entwicklung mit p-Aminophenol bzw. p-Phenylendiamin nicht sie, sondern ihre (komplizierten) Zersetzungsprodukte gefunden.

Die Kinetik des Entwicklungsvorganges (die Abhängigkeit der Entwicklung von den Entwicklerkomponenten).

96. Das Eindringen des Entwicklers in die Schicht. Für die ersten Stadien der Entwicklung ist die Frage von Wichtigkeit, wie weit das Eindringen des Entwicklers in die Schicht der eigentlichen Entwicklungsreaktion gegenüber eine Rolle spielt.

Der Vorgang wird im wesentlichen von der Quellung der Gelatine bestimmt, wobei zu beachten ist, daß die maximale Quellung abhängt von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Flüssigkeit. Bei Entwicklerlösungen spielt vor allem der Elektrolytgehalt und der p_H-Wert der eindringenden Lösung eine Rolle für die maximal von der Gelatine aufgenommene Flüssigkeit (vgl. Kapital II, A, b, Nr. 5, S. 27). Für die Kinetik des Quellungsvorganges kann mit großer Annäherung der übliche Ansatz

$$\frac{ds}{dt} = K(q - s)$$

gemacht werden. Es bedeutet in der Gleichung:

$\frac{ds}{dt}$ die Quellungsgeschwindigkeit,

q die maximal aufgenommene Flüssigkeitsmenge (nach Einstellung des Gleichgewichts),

K eine Konstante, abhängig von Flüssigkeit und Gelatinesorte.

Die nebenstehende Tabelle 121 zeigt die Anwendung der obengenannten Gleichung auf ein System Wasser-Gelatine bei 20° C.

Tabelle 121. Absorptionsverlauf von Wasser in 1,008 g Gelatine bei 20° C (s. SHEPPARD [14, 96/97] und MEES).

Quellungszeit t	Aufgenommene Wassermenge s	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{q}{q-s}$
10 Min.	2,860	0,0193
20 „	4,403	0,0204
60 „	6,571	0,0185
120 „	7,069	0,0178
48,5 Std.	7,103	
68,2 „	7,133	$K = 0{,}0190$ i. M.

SHEPPARD (14, 101) und MEES fanden, daß die Absorption bzw. das Eindringen des Entwicklers in die Schicht wesentlich schneller verläuft als die eigentliche Entwicklungsreaktion. Ihre Beobachtungen, welche diese Anschauung stützen, können in folgende Sätze zusammengefaßt werden:

1. Eine in Wasser bis nahe zur Grenze ihrer Quellbarkeit gequollene Platte entwickelt sich ebenso schnell oder schneller als eine trockene Platte.

2. Der Temperaturkoeffizient der Entwicklung ist im allgemeinen größer (1,7—2,5) als der der Quellung (1,3—1,5).

3. Die Viskosität einer Entwicklerlösung kann beträchtlich vergrößert werden, ohne daß die Entwicklungsgeschwindigkeit deshalb verringert wird.

4. Härtung der Schicht (z. B. mit Formaldehyd) verlangsamt die Absorption nicht und ändert die Entwicklungsgeschwindigkeit nicht.

Weitere Bestätigungen des Befundes, daß die Quellung der Entwicklungsreaktion gegenüber sehr viel schneller verläuft, konnten durch Untersuchung der Anfangsstadiums der Entwicklung gewonnen werden. Als Maß der Geschwindigkeit wurde die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren angenommen. Durch Belichtung verschiedener Platten einmal von der Vorderseite (der Schichtseite) und einmal von der Rückseite (Glasseite) und Beobachtung des Erscheinens der ersten Bildspuren wurden folgende Sätze erhalten (für Eisenoxalatentwickler)

1. Belichtung durch die Glasseite hindurch:

Bei kurzen Belichtungen erscheint die Rückseite vor der Vorderseite. Mit zunehmenden Belichtungen gleichen sich jedoch die Unterschiede aus. Die Zeiten sind im ganzen wenig verschieden, wie Tabelle 122 zeigt:

2. Belichtung von der Schichtseite:

Die ersten Bildspuren erscheinen stets auf der Schichtseite der Platte.

Tabelle 122 (s. SHEPPARD [14] und MEES). Zeiten des Erscheinens der ersten Bildspuren bei Belichtung der Schicht von der Glasseite aus. n/10-Eisenoxalat bei 15° C.

Belichtung m-k-sek.		Zeiten des Erscheinens auf der Schichtseite Sekunden	Zeiten des Erscheinens auf der Glasseite Sekunden
ILFORD	10"	72,4	63,0
	60"	54,6	52,6
	300"	40,2	45,2
WRATTEN	300"	94,2	90,4

Aus allen diesen Versuchsergebnissen ist zu schließen, daß der Entwickler bereits in einem sehr frühen Stadium der Entwicklung vollständig in die Schicht eingedrungen ist. Die Konzentration des Entwicklers ist jedoch, wenn er die untersten Schichten erreicht hat, durch die Diffusion und durch die Oxydation des entwickelten Bromsilbers etwas verringert. Es entstehen daher Konzentrationsunterschiede in der Schicht. Bei genügend langer Entwicklung werden sich diese Unterschiede ausgleichen.

Weiterhin ergibt sich offenbar (bei Bestrahlung der Schicht mit Lichtstrahlen!) eine Abstufung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Körnerschichten in Abhängigkeit von der Exposition (vgl. Tabelle 122), wobei die am meisten belichteten Körner (die der oberen Kornschichten) die reaktionsfähigsten sind.

Es kommen also für das Erscheinen der ersten Bildspuren zwei Gradienten in Betracht, die im Falle der Exposition der Platte von der Schichtseite in demselben Sinn liegen und einander verstärken. (Größtes Entwicklungsvermögen und größte Entwicklungsfähigkeit auf der Schichtseite.) Für Belichtungen von der Glasseite dagegen haben die beiden Gradienten entgegengesetzte Vorzeichen. (Größte Entwicklerkonzentration auf der Schichtseite, größte Entwickelbarkeit auf der Glasseite.) Je nachdem der eine oder andere Gradient vorherrscht, werden in diesem Falle die ersten Bildspuren auf der Glasseite oder Schichtseite erscheinen.

Die durch die beiden Gradienten hervorgerufene Verteilung der entwickelten Körner in der Schicht wird sehr anschaulich durch die Mikrophotographien von Dünnschliffen (Filmschichten)[1] in den Abb. 136 und 138 dargestellt. Die Aufnahmen sind einer Arbeit von HODGSON (1, 712/713) entnommen. Sämtliche Schichten sind normal von der Schichtseite aus belichtet. Die Abb. 136a—h zeigen die Abhängigkeit der Kornverteilung in der Schicht in Abhängigkeit von der Exposition bei konstanter Entwicklungszeit. Abb. 137 ist die zugehörige Schwärzungskurve. Die einzelnen Punkte dieser Kurve entsprechen den zu den einzelnen Photogrammen der Abb. 136 gehörigen Dichten.

Die Abb. 138a—e zeigen die Abhängigkeit der Kornverteilung in der Schicht in Abhängigkeit der Entwicklungsdauer bei konstanter Exposition[1] (vgl. auch Abb. 45 und 46 auf S. 73).

Die obenerwähnte Abstufung der Entwicklungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Kornlagen infolge der verschiedenen absorbierten Lichtmengen fällt bei Röntgenstrahlenexpositionen fort. Bei der geringen Absorption der Röntgenstrahlen (ca. 2%, vgl. S. 106) kann eine gleichmäßige Durchdringung der Schicht bzw. eine gleichmäßige Absorption der Röntgenstrahlen in der Schicht angenommen werden. Bei genügend langer Entwicklung sind daher

[1] Genauere Angaben, wie z. B. Exposition und Entwicklungszeiten für die Abb. 138a—e, sind leider in der Originalarbeit von HODGSON nicht zu finden.

die entwickelten Körner in Röntgenaufnahmen gleichmäßig über die ganze Schichttiefe verteilt (vgl. J. Eggert [3a, 55, Abb. 8]).

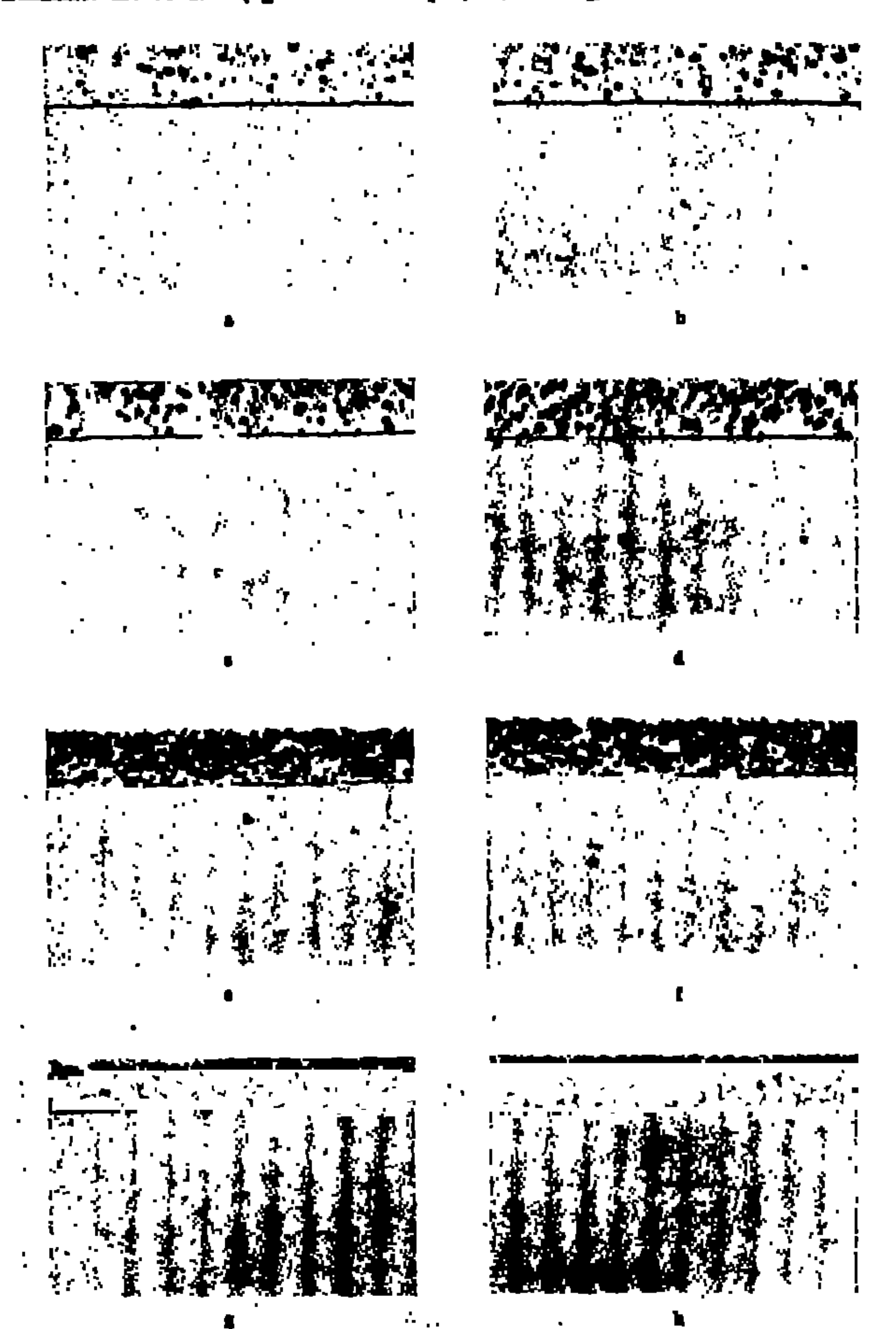


Abb. 126a—h. Abhängigkeit der Verteilung der entwickelten Körner in der Schicht von der Belichtungsdauer. — Entwicklung: 5 Minuten Pyro-Soda. (Vgl. Abb. 127.)

70. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Dynamik der Entwicklung bei konstanter Entwicklerzusammensetzung. Bei konstanter Entwicklerzusammensetzung gilt mit großer Annäherung für den Entwicklungsverlauf bei einer bestimmten Belichtung die Beziehung (s. SHEPPARD [*14*, 59ff.] und MEES):

$$\frac{dD}{dt} = K(D_\infty - D)$$

oder integriert

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{D_\infty}{D_\infty - D},$$

wobei D die in der Zeit t entwickelte Dichte und

D_∞ die maximal bei der Belichtung entwickelbare Dichte darstellt.

Man kann die Formel auch in der Form

$$D = D_\infty (1 - e^{-Kt})$$

schreiben, wie sie schon von HURTER (*1*) und DRIFFIELD gefunden wurde.

Die folgende Tabelle 128 (s. SHEPPARD [*14*] und MEES) mit der Abb. 139

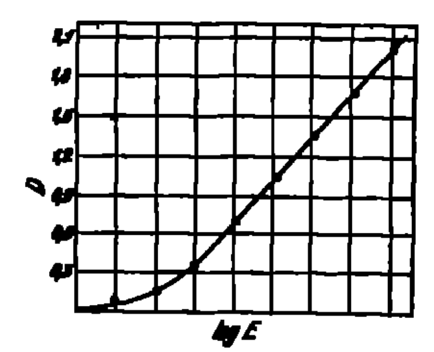
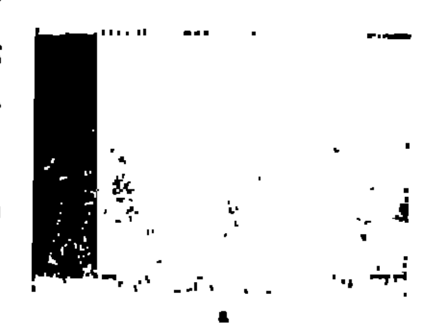


Abb. 137. Zu Abb. 136a—e gehörige Schwärzungskurve. — Die einzelnen Punkte der Kurve entsprechen den zu den Mikrophotogrammen 136a—e gehörigen Dichten.



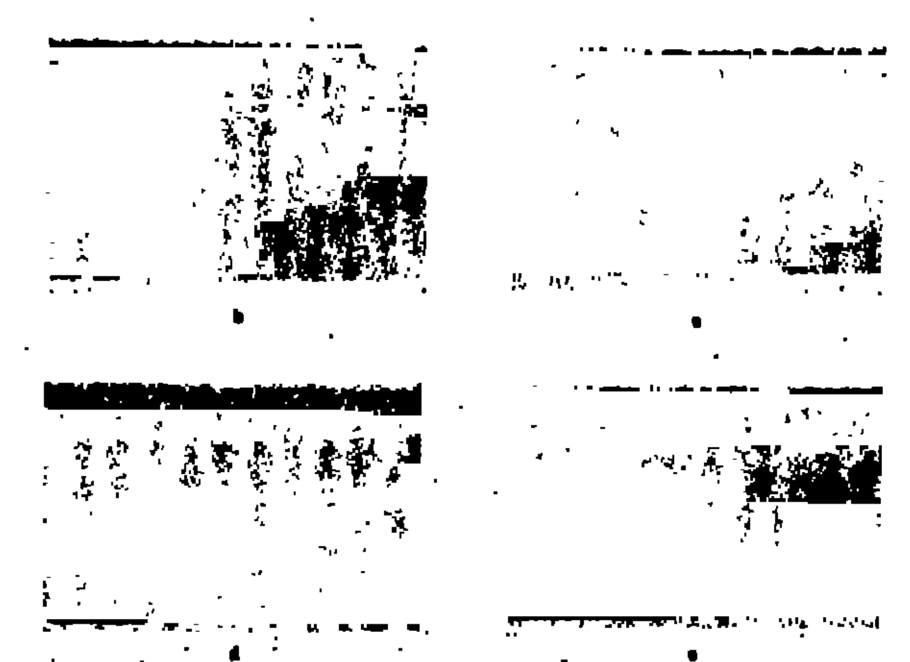


Abb. 136a—e. Abhängigkeit der Verteilung der entwickelten Körner in der Schicht von der Entwicklungsdauer. — Entwickler: Pyro-Soda. (Vgl. auch Abb. 45 u. 46, S. 73.)

zeigt, daß bei Einhaltung experimenteller Vorsichtsmaßregeln (z. B. genügend KBr im Entwickler, um die Verzögerung durch die bei der Entwicklung entstehenden KBr-Mengen auszuschalten) die obenerwähnte Formel mit großer Annäherung gilt, sofern — wie in der Tabelle geschehen — nicht zu kleine Entwicklungszeiten in Betracht gezogen werden. Die in der Tabelle angegebenen Reihen D_1, D_2, D_3 galten für drei gleiche Belichtungen, die alle auf $D_\infty = 2,0$ mit Hilfe einfacher Proportionen reduziert sind.

Tabelle 123. Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der Entwicklungsdauer (bei langen Entwicklungszeiten). $D_{ber.} = D_\infty(1 - e^{-Kt})$; $K = 0,0203$; $D_\infty = 2,000$. Entwickler: n/25 Eisenoxalat; n/500 Br'.

Entwicklungsdauer Minuten	D_1	D_2	D_3	$D_{beob.}$ (Mittel)	$D_{ber.} = D_\infty(1 - e^{-Kt})$
5	0,390	0,393	0,373	0,385	0,410
10	0,778	0,815	0,697	0,763	0,736
15	1,012	0,975	1,020	1,003	0,995
20	1,227	1,232	1,228	1,229	1,201
25	1,330	1,365	1,296	1,330	1,364
30	1,510		1,510	1,510	1,495
40	1,610			1,610	1,661
65	1,904			1,904	1,960
125	1,970			1,970	1,980
∞	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Der untere Teil der Dichte-Entwicklungszeitkurve dagegen wird von dem erwähnten Ansatz nicht erfaßt. Nach der Formel ist die Kurve durch eine reine Exponentialfunktion bestimmt, während sie tatsächlich, wie eingehende Versuche von STRAUBEL (1) bei kleinen Entwicklungszeiten zeigten, eine gegen die x-Achse konvex durchgebogene Induktionsperiode aufweist.

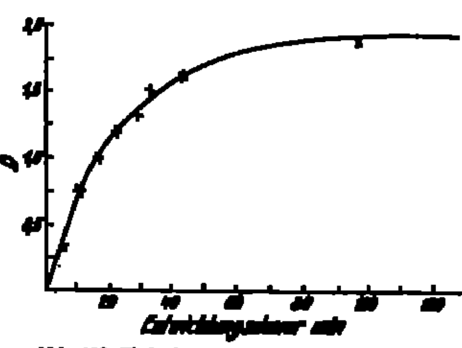


Abb. 139. Verlauf der Entwicklung einer Exposition. (Vgl. Tabelle 123.)

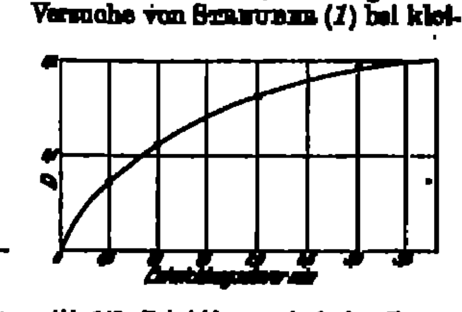


Abb. 140. Entwicklungsverlauf einer Exposition mit α-Strahlen.

$\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_\infty}{D_\infty - D} =$ konst.

konst. = 0,20 für D_∞ = 0,98.

Entwickler: Metol-Hydrochinon.

Die Erklärung dieser Abweichung bzw. der Induktionsperiode der Dichte-Entwicklungszeitkurve ist in der Verschiedenartigkeit der einzelnen Bromsilberkörner einer Emulsion zu suchen. Voraussetzung für die Gültigkeit der erwähnten Betrachtungsweise sind offenbar gleichartig entwickelnde Körner. Diese Bedingung ist aber praktisch bei Bestrahlung mit Licht nie erfüllt und die Folgen dieser Körnerverschiedenheiten werden sich gerade bei kleinen Entwicklungszeiten stark bemerkbar machen.

Wird dagegen mit α-Strahlen bestrahlt, so kommt man dem Zustand gleichartig entwickelbarer Körner (vgl. Kapitel II, C, c, Nr. 86, S. 279) wesentlich

näher. Hier gilt dann auch die Formel bis zu kleinen Entwicklungszeiten, wie Abb. 140 zeigt.

Trägt man statt der entwickelten Dichten die entwickelten Silbermengen auf der Ordinate auf, so erhält man Kurven, wie sie in den Abb. 141 und 142, die von

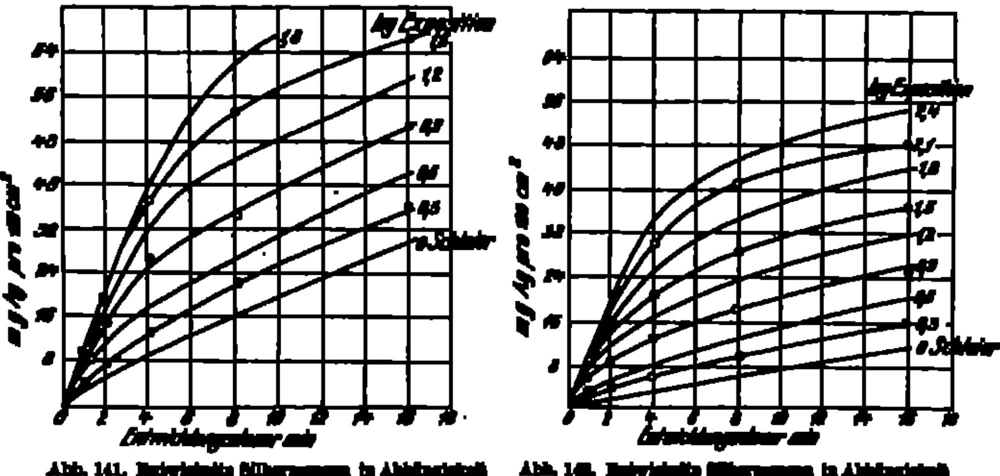


Abb. 141. Entwickelte Silbermengen in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer bei konstanter Belichtung. (Kodak-Process-Emulsion.)

Abb. 142. Entwickelte Silbermengen in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer bei konstanter Belichtung. (Kodak-Commercial-Film.)

SHEPPARD (6) und BALLARD gelegentlich einer Untersuchung über die Deckkraft des entwickelten Silbers (vgl. auch S. 80/81) erhalten wurden, enthalten sind.

Die Betrachtungen, wie sie vorstehend auf die Abhängigkeit der Dichte von der Entwicklungsdauer angewandt sind, lassen sich auch auf den Entwicklungsfaktor γ (vgl. Abb. 98, S. 167) übertragen (s. SHEPPARD [14, 71] und MEES). Da für den geraden Teil der S-Kurve, (d. h. für normale Expositionen) gilt:

$$D = \gamma\,(\lg E - \lg i),$$

wobei E die Exposition, i die Inertia ist und

$$D = D_\infty\,(1 - e^{-Kt}),$$

muß bei konstantem E, wo also

$$D = \text{konst}\cdot\gamma \text{ ist},$$

$$\gamma = \gamma_\infty\,(1 - e^{-Kt})$$

sein (γ_∞ ist der Entwicklungsfaktor für t_∞).

Tabelle 124. Abhängigkeit des Entwicklungsfaktors γ von der Entwicklungsdauer.

Entwicklungsdauer Minuten	Entwicklungsfaktor γ	$K = \frac{1}{t}\log_{10}\frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$
2,0	0,50	0,0460
2,5	0,79	0,0562
4,0	1,06	0,0572
5,0	1,33	0,0606
6,0	1,47	0,0578
8,0	1,77	0,0603
10,0	1,91	0,0541
16,0	2,17	0,0489
∞	2,67	0,0550 i. M.
2,0	0,684	0,0495
2,5	0,840	0,0500
4,0	1,28	0,0500
5,0	1,63	0,0470
8,0	1,90	0,0470
∞	3,40	0,0487 i. M.

Die Tabelle 125 zeigt die Gültigkeit des Ausdrucks für zwei verschiedene Plattensorten.

Da $\gamma = \operatorname{tg}\vartheta$ die Steilheit der Schwärzungskurve angibt, so besagen die vorstehenden Tabellen bzw. die Formel für γ, daß sich die Neigung der Schwärzungskurve mit der Entwicklungszeit einem Grenzwert nähert (vgl. auch Abb. 99).

Eine bequeme Methode der **Bestimmung** von γ_∞ ist von SHEPPARD (*14*, 73) und MEES folgendermaßen angegeben worden:

Es werden zwei γ-Werte für zwei verschiedene Entwicklungszeiten gemessen:

$$\gamma_1 \text{ entsprechend } t_1$$
$$\gamma_2 \text{ entsprechend } t_2$$

Die Beobachtungszeiten t_1 und t_2 sollen sich verhalten wie 1 : 2:

$$t_2 = 2\,t_1 .$$

Dann ist:

$$\gamma_1 = \gamma_\infty\,(1 - e^{-K t_1}) \tag{1}$$
$$\gamma_2 = \gamma_\infty\,(1 - e^{-K t_2}) = \gamma_\infty\,(1 - e^{-2 K t_1}) . \tag{2}$$

Es sei $e^{-K t_1} = x$, dann folgt:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{1 - x}{1 - x^2} = \frac{1}{1 + x} = \frac{1}{1 + e^{-K t_1}}$$

oder

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} = e^{K t_1} ;$$

wird logarithmiert, so ergibt sich:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} = K\,t_1 ,$$
$$K = \frac{1}{t_1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} .$$

Ist jedoch K bekannt, so kann aus (1) leicht γ_∞ berechnet werden.

Für verschiedene Entwicklersubstanzen ist natürlich K verschieden. Man kann in der Größe von K eine **relative Wirksamkeit des Entwicklers** erblicken. Für Eisennitrat, Eisenfluorid und Eisenoxalat ergaben sich die Daten der Tabelle 125.

Tabelle 125. **Wirksamkeit verschiedener Entwickler, gemessen an dem Wert von K in der Gleichung:** $K = \frac{1}{t} \lg \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$ · (20° C).

Entwicklersubstanz	Konzentration der Entwicklersubstanz	K	Relative Wirksamkeit; Eisennitrat gleich 1 gesetzt
Eisenoxalat . .	n/10	0,071	71
Eisenfluorid . .	n/10	0,0043	4,3
Eisennitrat . .	n/10	0,0010	1,0

Hiernach entwickelt Eisenoxalat 71 mal und Eisenfluorid 4,3 mal schneller als Eisennitrat.

71. Die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Entwicklersubstanz in der Entwicklerlösung. Der Einfluß der Konzentration der Entwicklersubstanz auf den Verlauf der Entwicklung ist für

Eisenoxalat,
Hydroxylamin,
Hydrochinon,
Paramidophenol,
und Metol

genauer (s. SHEPPARD [*14*, 72 und 176] und MEES) untersucht worden. Als Maß der Entwicklungsgeschwindigkeit kann die Konstante

K aus der Beziehung $K = \frac{1}{t} \lg \frac{D_\infty}{D_\infty - D}$ (D ist die entwickelte Dichte),

K' aus der Beziehung $K' = \frac{1}{t} \lg \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma}$ (γ ist der Entwicklungsfaktor)

und die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren gewählt werden.

Für Eisenoxalat ergaben sich die Tabellen 126 u. 127:

Tabelle 126. Einfluß der Konzentration des Eisenoxalats auf die Entwicklungsgeschwindigkeit.

Konzentration des Eisenoxalats	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{D_\infty}{D_\infty - D}$
n/12,5	0,4011
n/12,5	0,4061
n/25	0,203
n/50	0,100
n/50	0,102

[Br'] = n/500.

Tabelle 127. Einfluß der Konzentration des Eisenoxalats auf den Entwicklungsfaktor γ.

Konzentration des Eisenoxalats	Entwicklungsdauer Minuten	γ
n/25	5	0,73
n/12,5	2,5	0,72
n/25	10	1,54
n/12,5	5	1,59

Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist nach diesen Ergebnissen proportional der Entwicklersubstanz.

Auch für den Entwicklungsfaktor γ ist die Wirkung des Entwicklers proportional der Konzentration des Eisenoxalats, wie Tabelle 127 zeigt:

Die Entwicklungszeiten, welche zur Erreichung eines gegebenen Faktors γ notwendig sind, sind umgekehrt proportional der Konzentration des Eisenoxalats.

Für die Entwicklungssubstanzen, welche in alkalischer Lösung arbeiten, ergeben sich ähnliche Ergebnisse. Die Versuche sind jedoch hier nicht mehr ganz so eindeutig wie beim Eisenoxalat, weil hier neben der Konzentration der Entwicklersubstanz auch die Alkalikonzentration auf die Entwicklungsgeschwindigkeit Einfluß hat.

Da die Entwicklersubstanzen, welche in alkalischer Lösung verwendet werden, alle als schwache Säuren anzusehen sind ($C_6H_4O_2''$—H'H'; C_6H_4ON''—H'H' usw.), so beobachtet man den Einfluß der Konzentration der Entwicklersubstanz zweckmäßig bei relativ zur Azidität der Entwicklersubstanz genügend großem Alkaliüberschuß.

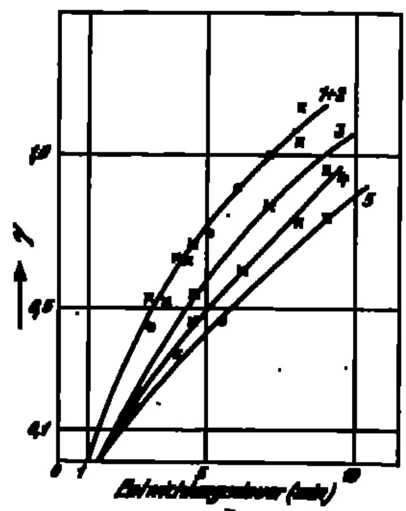


Abb. 143. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Hydrochinonkonzentration bei [NaOH] = [illegible] n. Kurve 1 u. 2: [illegible] n u. [illegible] n Hydrochinon. Kurve 3: 0,1 n Hydrochinon. Kurve 4: [illegible] n Hydrochinon. Kurve 5: [illegible] n Hydrochinon. (Vgl. Tabelle 128.)

Für Hydroxylamin ergaben sich bei großem Alkaliüberschuß folgende Zahlen in bezug auf γ:

0,05 n NH_2OH + 0,144 n NaOH Entwicklungsdauer 1,3 Min. $\gamma = 0,75$
0,01 n NH_2OH + 0,087 n NaOH " 6,5 " $\gamma = 0,75$

Für Hydrochinon erhielten Sheppard und Mees Tabelle 128.

In Abb. 143 sind die Daten der Tabelle 128 graphisch dargestellt.

Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich ist, wächst zunächst (bis m/40) die Entwicklungsgeschwindigkeit der Hydrochinonkonzentration proportional und nimmt dann langsam ab. Der Grund hierfür dürfte in der gleichen Ursache, welche sich bei Abb. 135, S. 189 ergab, zu suchen sein. Hier wie dort beim Metol tritt der Rückgang der Entwicklungsgeschwindigkeit ein, sobald die Azidität der Entwicklersubstanz mit dem Alkali kommensurabel wird.

Tabelle 128. Einfluß der Konzentration des Hydrochinons auf die Entwicklungsgeschwindigkeit (γ und T_e) bei konstanter Alkalikonzentration. [NaOH] = 0,0485 n.

0,015 m Hydrochinon		0,0[illegible] m Hydrochinon		0,050 m Hydrochinon		0,100 m Hydrochinon		0,200 m Hydrochinon	
Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ
5,5	0,45	3,0	0,53	3,0	0,41	4,5	0,545	4,0	0,34
9,0	0,80	4,0	0,65	4,0	0,66	7,0	0,835	4,5	0,45
		5,0	0,74	6,0	0,89			6,0	0,61
		8,0	1,15	7,0	1,00			8,0	0,76
								9,0	0,945
T_e = 1,3 Minuten		T_e = 1,0 Minute		T_e = 1,0 Minute		T_e = 1,3 Minuten		T_e = 1,5 Minuten	

T_e ist die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren.

Verdünnt man die vollständige Entwicklerlösung, hält also das Verhältnis von Alkali zu Entwicklersubstanz konstant, so ergeben sich bei Paramidophenol für γ folgende Werte:

Tabelle 129. Einfluß der Verdünnung des Entwicklers (p-Amidophenol) auf die Entwicklungsgeschwindigkeit. (Vgl. Abb. 144.)

0,1 m p-Amidophenol 0,1 n NaOH		0,05 m p-Amidophenol 0,05 n NaOH		0,025 m p-Amidophenol 0,025 n NaOH	
Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ
1,0	0,79	0,5	0,43	0,5	0,27
2,0	1,25	2,0	0,79	1,0	0,50
3,0	1,60	4,0	1,25	2,0	0,70
6,0	1,80	8,0	1,50	2,5	0,74
				6,0	1,04

Für die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren wurden die Daten der Tabelle 130 erhalten:

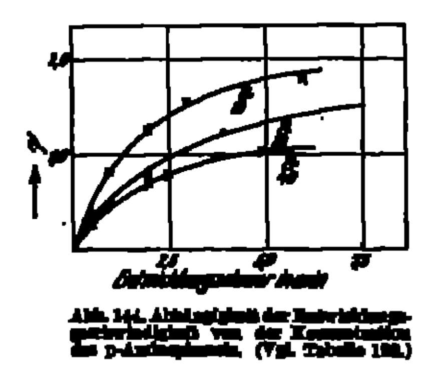


Abb. 144. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Konzentration des p-Amidophenols. (Vgl. Tabelle 129.)

Tabelle 130. Abhängigkeit der Zeiten des Erscheinens der ersten Bildspuren von der Entwicklerkonzentration. — (p-Amidophenol.)

Zeit des Erscheinens T_e-sek.	Volumen V	$\frac{T_e}{V}$	Konzentration
5,0	1,0	5,0	m/20
10,3	2,0	5,15	m/40
21,0	4,0	5,25	m/80
39,6	8,0	4,90	m/160
81,0	16,0	5,06	m/320
247,4	32,0	7,75	m/640

Nach diesen Befunden ist die Entwicklungsgeschwindigkeit bis herab zu Konzentrationen von etwa m/400 p-Amidophenol der Konzentration proportional.

Auffallend und abweichend von den im Vorstehenden erwähnten Beobachtungen verhalten sich in großen Verdünnungen verschiedene Entwicklersubstanzen wie Amidol, Triamidobenzol, Triamidotoluol, Diamidoresorcin und in geringem Maße auch Metol.

So entwickelt z. B. eine 0,05proz. Amidollösung (ohne Alkali bzw. Sulfit) wesentlich schneller als eine 1—2proz. Lösung. Während in einer 0,05proz. Lösung bereits nach 5 Minuten Entwicklungsdauer ein beträchtlicher γ-Wert erreicht ist, erscheinen in der 1proz. Lösung nach dieser Zeit die ersten Bildspuren, und zwar auf der Rückseite der Schicht.

Eine Deutung dieser Erscheinungen hat Lüppo-Cramer (15) (s. a. A. H. Nietz [5] und R. A. Whitaker) gegeben. Das salzsaure Diamidophenol wird durch die Gelatine in HCl und Amidobase gespalten. Die Gelatine absorbiert die Salzsäure, so daß nach der Tiefe der Gelatineschicht zu eine abnehmend saure und daher stärker entwickelnde Lösung entsteht. Die Reduktion setzt daher zunächst nur in tieferen Schichten ein. Auch die Notwendigkeit sehr kleiner Konzentrationen der Entwicklersubstanz ist damit erklärt, denn das Absorptionsvermögen der Gelatine für HCl ist natürlich nur beschränkt.

72. Die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration in der Entwicklerlösung. Die Rolle der Alkalien bei der Entwicklung ist von verschiedenen Gesichtspunkten bereits in anderen vorstehenden Kapiteln behandelt.

So sind auf S. 190 die Beobachtungen über den gegenseitigen Ersatz der einzelnen Alkalien untereinander in einer Entwicklerlösung erwähnt. Es ergab sich, daß sich die Alkalien untereinander in dem Maße ihrer Dissoziation in OH-Ionen vertreten können, da die Rolle der Alkalien allein durch die von ihnen gelieferten OH-Ionen bestimmt ist.

Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist bei Variation des Alkalis für den Metolentwickler bei genügendem Überschuß an Alkali proportional der Alkalikonzentration (vgl. Abb. 135, S. 189).

Für Hydroxylamin (s. Sheppard [14, 175] und Mees) ist der Einfluß auf den Entwicklungsfaktor γ ebenfalls proportional der OH-Ionen bzw. Alkalikonzentration (Tabelle 131 und Abb. 145).

Tabelle 131. Einfluß der Alkalikonzentration auf den Entwicklungsfaktor γ bei Hydroxylaminentwickler. — $[NH_2OH] = 0{,}050$ n.

0,144 n NaOH		0,0[illegible] n NaOH		0,047 n NaOH	
Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ
0,50	0,35	1,0	0,46	3,0	0,50
1,0	0,56	2,0	0,70	4,5	0,75
2,0	1,00	2,5	0,79	6,0	0,77
		4,0	0,94	7,0	0,92

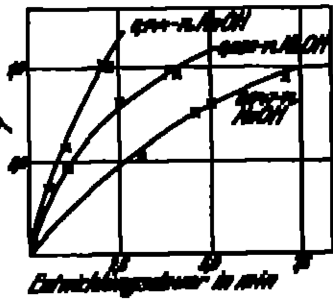


Abb. 145. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration beim Hydroxylaminentwickler. (Vgl. Tabelle 131.)

Die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration bei dem Hydrochinonentwickler ergab sich bei relativ zum Alkali größeren Hydrochinonkonzentrationen proportional der Alkalikonzentration, wie Tabelle 132 und Abb. 146 zeigen.

Bei ungefähr äquivalenten Konzentrationen von Hydrochinon und Alkali steigt die Entwicklungsgeschwindigkeit zunächst stärker als proportional der Alkalikonzentration bis zu der doppelt äquivalenten Alkalikonzentration. Darüber hinaus hat jedoch eine weitere Steigerung der Alkalikonzentration keinen oder nur sehr geringen Einfluß (Tabelle 133, Abb. 147).

Tabelle 122. Einfluß der Alkalikonzentration auf den Entwicklungsfaktor γ beim Hydrochinonentwickler. — Die Hydrochinonkonzentration ist groß gegen die Alkalikonzentration. — $[C_6H_4(OH)_2] = 0{,}100$ m.

0,0194 n NaOH		0,0485 n NaOH		0,097 n NaOH	
Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ
11,0	0,44	4,0	0,34	2,0	0,54
15,0	0,69	4,5	0,45	3,0	0,85
20,0	0,875	6,0	0,61	4,0	1,00
26,0	1,04	8,0	0,75	6,0	1,28
		9,0	0,945		
$T_e = 2{,}51$ Minuten		$T_e = 1{,}3$ Minuten		$T_e = 0{,}51$ Minuten	

T_e ist die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren.

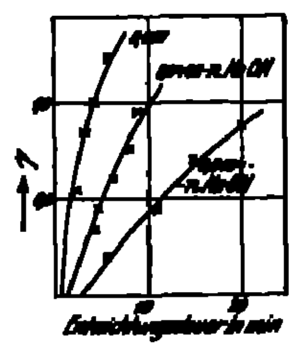


Abb. 146. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration bei m/10 Hydrochinon. (Vgl. Tabelle 122.)

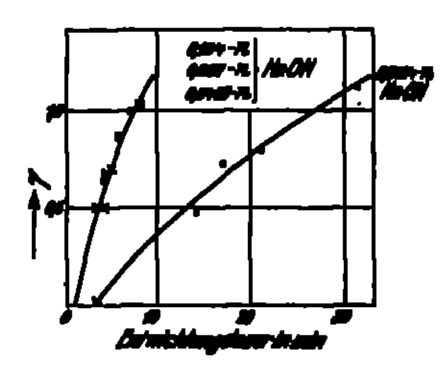


Abb. 147. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration bei m/40 Hydrochinon. (Vgl. Tabelle 123.)

Tabelle 123. Einfluß der Alkalikonzentration auf den Entwicklungsfaktor γ beim Hydrochinonentwickler. — Die Hydrochinonkonzentration ist gleich oder kleiner als die Alkalikonzentration. — $[C_6H_4(OH)_2] = 0{,}025$ m.

0,0194 n NaOH		0,0485 n NaOH		0,097 n NaOH		0,194 n NaOH	
Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ	Entwicklungsdauer Minuten	γ
14,0	0,48	3,5	0,50	4,0	0,50	4,0	0,85
17,0	0,73	4,5	0,68	5,0	0,69	7,0	1,00
21,0	0,79	5,0	0,78	6,0	0,87		
31,0	1,15	8,0	1,04	8,0	1,08		
$T_e = 2{,}0$ Minuten		$T_e = 1{,}0$ Minute		$T_e = 1{,}0$ Minute		$T_e = 0{,}95$ Minuten	

T_e ist die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren.

Das Maximum der Entwicklungsgeschwindigkeit wird hiernach erreicht, wenn 2 Moleküle NaOH auf 1 Molekül Hydrochinon kommen. Dies deutet darauf hin, daß der wirksame, entwickelnde Bestandteil das Ion $C_6H_4O_2''$ ist, welches von dem Salz $C_6H_4(ONa)_2$ geliefert wird.

Für p-Amidophenol ergab sich die Entwicklungsgeschwindigkeit in den untersuchten Grenzen

(0,020 n p-Amidophenol 0,015 n NaOH und 0,025 n NaOH)
(0,050 n „ 0,050 n NaOH und 0,020 n NaOH)

als proportional der Alkalikonzentration, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für das Metol (als Derivat des p-Amidophenols).

73. Der Einfluß der Bromidkonzentration in der Entwicklerlösung auf die Entwicklungsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Kaliumbromidkonzentration läßt sich am besten beim Eisenoxalatentwickler untersuchen, da hier im Gegensatz zu den alkalischen Entwicklern das Oxydationsprodukt der Entwicklersubstanz definiert ist. Das umfangreichste Versuchsmaterial liegt daher für den Eisenoxalatentwickler (s. SHEPPARD [*14*, 113] und MEES) vor.

Auf die Gestalt der *S*-Kurve, also auf den Wert der Inertia (i) und auf den Entwicklungsfaktor (γ) wirkt Bromid im Eisenoxalatentwickler folgendermaßen:

Bis zu n/50 Bromid bleibt der Entwicklungsfaktor γ unverändert, dagegen nehmen die Werte für i zu. Das heißt: Die Verminderung der Dichten für die einzelnen Expositionen ist über ein gewisses Gebiet konstant. Die Schwärzungskurven verschieben sich parallel zueinander.

Über n/50 Bromid ist der Einfluß auf i wesentlich geringer, während der γ-Wert merklich sinkt. Die Schwärzungskurven werden also flacher.

Alle Einflüsse verschwinden bei unendlich langer Entwicklungsdauer.

Der Zuwachs von $\lg i$ ($\Delta \lg i$) ergibt sich, wie Tabelle 134 zeigt, ungefähr proportional der Bromidkonzentration und umgekehrt proportional der Entwicklungsdauer.

Tabelle 134.
Einfluß von Bromid auf die Inertia ($\lg i$) bei verschiedenen Entwicklungszeiten (t).
$P = \Delta \lg i \cdot t$.

t Minuten	P [Br'] = n/200	P [Br'] = n/100	P [Br'] = n/50
4,0	0,53	1,30	2,03
5,0	—	1,00	2,16
6,0	0,54	1,26	1,72
8,0	0,53	—	—
12,0	0,50	1,03	1,50

Nach diesen Ergebnissen kann man den Einfluß des Bromids einfach folgendermaßen durch ein negatives Korrektionsglied ausdrücken:

$$D = \gamma \lg \frac{E}{i} - \frac{114 n}{t},$$

wobei n die Normalität des Bromids und
t die Entwicklungsdauer (in Minuten) bedeutet.

Für die Dichtekurve ergibt sich analog:

$$D = D_\infty (1 - e^{-Kt}) - \frac{K' [Br']}{t}.$$

Den Einfluß des Bromids auf die Dichte-Entwicklungsdauerkurve (bei einer bestimmten Exposition) geben die Tabellen 135 und Abb. 148 wieder. Die durch das Bromid bewirkte Verzögerung wird hierdurch sehr gut charakterisiert:

Tabelle 135. Einfluß des Bromids auf die Dichte-Entwicklungsdauerkurve.
(Eisenoxalat n/12,5.)

[Br']	$\lg E$	Entwicklungsdauer (Minuten) 2	3	4	5	6	8	12	∞
0	3,01	1,156	2,01	2,33	—	3,04	3,63	4,03	5,84
0,005 n		0,706	1,39	2,06	—	2,90	3,50	3,94	5,84
0,010 n		—	1,30	1,89	2,54	2,70	3,30	3,84	5,84
0	2,14	0,673	1,14	1,365	—	1,75	2,08	2,33	3,38
0,005 n		0,195	0,53	1,11	—	1,58	1,93	2,30	3,38
0,010 n		—	0,39	0,93	1,31	1,43	1,83	2,10	3,38
0	1,36	0,238	0,36	0,40	—	0,54	0,65	0,72	1,325
0,005 n		—	—	0,25	—	0,41	0,53	0,64	1,325
0,010 n		—	—	0,06	0,224	0,31	0,43	0,54	1,325

Aus den gegebenen Daten ist ersichtlich, daß das Bromid die Entwicklung im Eisenoxalatentwickler entsprechend seiner Konzentration und der Entwicklungsdauer verzögert.

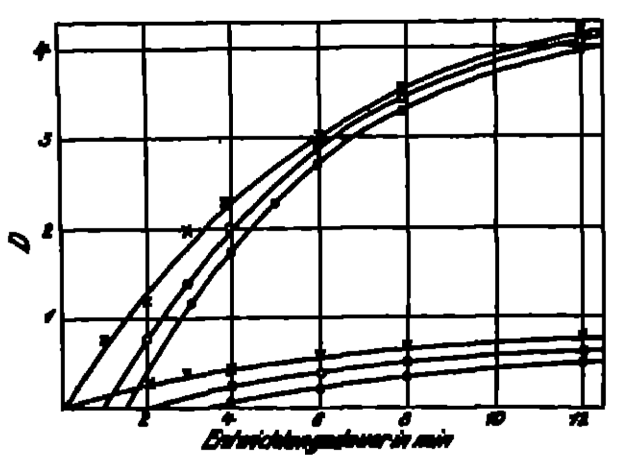


Abb. 148. Verzögernde Wirkung des Bromidzusatzes bei n/12,5 Eisenoxalatentwickler. — Zwei verschiedene Belichtungen.

—— lg E = 2,61. ——— lg E = 1,88.

Bromidgehalt: 0; 0,005 n KBr; 0,010 n KBr.
(Für die Kurven von oben nach unten) (Vgl. Tabelle 135.)

Etwas abweichend wirkt sich die Verzögerung des Bromids in anderen Entwicklern aus. Abb. 149 z. B. zeigt die Wirkung des Bromids im Hydrochinonentwickler. Während beim Eisenoxalatentwickler der γ-Wert der S-Kurve nur wenig beeinflußt wurde, ist hier beim Hydrochinonentwickler ein starker Durchhang der S-Kurve durch das Br' herbeigeführt worden. Das heißt mit anderen Worten:

Die kleinen Dichten (bzw. Expositionen) werden mehr zurückgehalten als die großen, oder: Das Negativ hat eine härtere Abstufung erhalten. Dieser Effekt wird in der Praxis ausgenutzt.

Tabelle 136 enthält Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit der Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren von der Bromidkonzentration im Eisenoxalatentwickler. Aus den Werten ist ersichtlich, daß die Zeiten über ein großes Konzentrationsgebiet (bis n/20 [Br']) umgekehrt proportional der Bromidkonzentration sind. Wird

Abb. 149. Abhängigkeit der Schwärzungskurve von dem Br'-Gehalt des Hydrochinonentwicklers.

0,05 n Hydrochinon
0,05 n NaOH
(0,01 n KBr)
6 Minuten Entwicklungsdauer.

Tabelle 136. Abhängigkeit der Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren von der Bromidkonzentration. — Konstante Belichtung.
(Eisenoxalatentwickler; [Fe''] = n/12,5).

[Br']	lg [Br']·10⁴	T_e Sekunden	konst. = $\frac{\lg [Br']}{T_e} \cdot 10^2$
0	—	14,6	—
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,699	21,6	3,23
$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,000	28,5	3,51
$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,176	31,6	3,70
$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,301	33,2	3,90
$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,398	38,5	3,64
$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,602	46,4	3,44
$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,699	48,5	3,50
$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,000	53,5	3,70
$1,5 \cdot 10^{-2}$	2,176	58,1	3,72
$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,301	60,5	3,80
$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,398	64,5	3,72
$4,0 \cdot 10^{-2}$	2,602	79,6	3,28
$5,0 \cdot 10^{-2}$	2,699	84,2	3,25
$1,0 \cdot 10^{-1}$	3,000	101,6	—
			Mittel: 3,58

$$\frac{1}{T_e} = V \text{ } (T_e \text{ ist die Zeit des Erscheinens})$$

gesetzt, so ist:

$$V \cdot \lg [Br'] = \text{konst.}$$

Die experimentelle Bestätigung dieser Beziehung geben die Zahlen der Tabelle 136 wieder.

Bei größeren Konzentrationen als n/20 [Br] wächst die Verzögerung rascher als proportional der Bromidkonzentration. Dies steht in Übereinstimmung mit den Daten der Abb. 7 auf S. 18. Für hohe Bromidkonzentrationen (n/10) ergab sich hier, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit sich einem Grenzwert nähert. Allerdings sind die Daten der Tabelle 138 und Abb. 7 nur bedingt zu vergleichen, da sich Tabelle 138 auf Eisenoxalatentwickler, Abb. 7 jedoch auf Metolentwickler bezieht.

Für den Zusammenhang zwischen der Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren, der Belichtung und der verzögernden Wirkung des Kaliumbromids ergibt sich die Beziehung:

$$(T_{Br} - T_0) \cdot \lg E = \text{konst.}$$

Hierin bedeutet:

T_{Br} die Zeit des Erscheinens mit Br',

T_0 die Zeit des Erscheinens ohne Br,

also $T_{Br} - T_0$ die Verzögerung.

Tabelle 137 zeigt die diesbezüglichen Daten:

Die Verzögerung des Kaliumbromids ist also bei gleicher Bromidkonzentration annähernd umgekehrt proportional der **Belichtung**. Nach den Tabellen 135/136 war weiterhin die Verzögerung bei den einzelnen Belichtungen der **Bromidkonzentration** direkt proportional. Die Verzögerung in Abhängigkeit von **Bromidkonzentration und Belichtung** kann daher für den **Eisenoxalatentwickler** folgendermaßen dargestellt werden:

Tabelle 137. Verzögernde Wirkung des Kaliumbromids auf die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren bei verschiedenen Belichtungen.
(Eisenoxalatentwickler [Fe''] = n/25.)

$\lg E$	konst. $= (T_{Br} - T_0) \lg E$			
	n/1000 [Br']	n/500 [Br']	n/250 [Br']	n/125 [Br']
3,80	28,5	53,0	71,2	96,5
3,46	25,3	51,2	66,0	87,5
3,20	29,4	50,0	72,0	93,0
3,12	31,3	39,8	74,2	108,0
2,79	32,3	35,0	69,7	108,3
2,41	31,8	34,9	106,8	137,1
2,06	36,0	47,4	107,0	116,5
1,72	33,7	54,5	91,0	121,0
1,34	28,5	45,6	87,2	—
Mittel:	31,0	45,7	82,6	108,7

$$T_{Br} - T_0 = T_V = \text{konst} \frac{\lg [Br']}{\lg E}, \text{ wenn } T_V \text{ die Verzögerung ist.}$$

Die Wirkung des Bromids ist beim Eisenoxalatentwickler unabhängig von dem Kation des Bromids gefunden worden (SHEPPARD [*14*, 126] und MEES), sofern man die Dissoziation berücksichtigt. Dementsprechend gegen die Bromide des Na, Li, NH_4 praktisch die gleiche Verzögerung, während z. B. $CdBr_2$ infolge geringerer Dissoziation wesentlich schwächer wirkt. Aus diesen Befunden folgt, daß allein die Br'-Konzentration maßgeblich für die Verzögerung der Entwicklung ist.

Die verzögernde Wirkung des Bromids ist verschiedentlich dazu benutzt worden, um die Entwicklungsintensität einer Entwicklersubstanz zu messen (s. SHEPPARD [*14*, 209] und MEES, sowie A. H. NIETZ [*1*]). SHEPPARD und MEES bezogen auf die Dichteverminderung, welche 0,01 n KBr in 0,1 n Ferrooxalat bewirkt. Es wird als Maß der Entwicklungsintensität eines Entwicklers diejenige Bromidkonzentration angesehen, welche diese Dichteverminderung

hervorruft. Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse für einige Entwicklersubstanzen enthält Tabelle 138.

Tabelle 138. Entwicklungskraft einiger Entwicklersubstanzen, gemessen an der Entwicklungsverzögerung, welche durch Kaliumbromid hervorgerufen wird (vgl. Text).

Entwicklersubstanz	Konzentration der Entwicklersubstanz	Konzentration des KBr	Faktor
FeC_2O_4	0,1 n	0,01 n	1 (Bezugswert)
NH_2OH	0,1 n	0,0113 n	1,13
$C_6H_4(OH)_2$	0,1 n	0,006 n	0,6
$C_6H_4NH_2OH$	0,1 n	0,024 n	2,4

Nach diesen Resultaten ist von den untersuchten Entwicklersubstanzen das p-Amidophenol bei weitem der energischste Entwickler, während Hydrochinon nur ca. die Hälfte der Energie des Eisenoxalatentwicklers besitzt.

74. Der Einfluß bromsilberlösender Substanzen auf die Entwicklungsgeschwindigkeit. — Lainer-Effekt[1]. Bromsilberlösende Substanzen im Entwickler haben auf den Entwicklungsverlauf bzw. auf die Entwicklungsgeschwindigkeit verschiedenartige Einflüsse. Sie können erklärt werden durch die bewirkte Erhöhung der gelösten Silbermenge als Komplexion (s. Sheppard [*14*, 147] und Mees).

In den meisten Fällen ($Na_2S_2O_3$, NH_4CNS, KCN) tritt Schleier ein. Dieser ist je nach der Dispersität des in sehr feiner Verteilung ausgeschiedenen Silbers verschieden (gelb-rot) gefärbt (dichroitischer Schleier).

Näher untersucht ist die Wirkung des Thiosulfats. Während sie im Eisenoxalatentwickler die Entwicklung stark beschleunigt, hemmt sie z. B. im p-Amidophenolentwickler. Tabelle 139 und 140 enthalten diesbezügliche Versuchsdaten.

Tabelle 139. Beschleunigende Wirkung von $Na_2S_2O_3$ bei der Entwicklung mit Eisenoxalatentwickler.

$[Na_2S_2O_3]$ n	Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren Sekunden	$[Na_2S_2O_3]$ n	Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren Sekunden	$[Na_2S_2O_3]$ n	Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren Sekunden
0	131,2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	103,5	$2,0 \cdot 10^{-3}$	32,5
$5,0 \cdot 10^{-5}$	131,5	$4,0 \cdot 10^{-4}$	90,6	$2,5 \cdot 10^{-3}$	27,5
$1,0 \cdot 10^{-4}$	120,5	$5,0 \cdot 10^{-4}$	74,0	$4,0 \cdot 10^{-3}$	24,1
$1,5 \cdot 10^{-4}$	108,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	52,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	19,0
$2,0 \cdot 10^{-4}$	106,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	42,7	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,3

Bei dem p-Aminophenol (Tabelle 140) ist die Wirkung des $Na_2S_2O_3$ der des Bromids ähnlich, auch in der parallelen Verschiebung der *S*-Kurve, welche Tabelle 140 ergibt.

Bei sehr hohen $Na_2S_2O_3$-Konzentrationen ist gleichzeitiges Entwickeln und Fixieren möglich (Thorne Baker [*17*])[2].

In dieses Kapitel gehört auch die Wirkung des Kaliumjodids auf die Kinetik des Entwicklungsprozesses. Der Effekt wird in der Literatur allgemein als Lainer-Effekt bezeichnet.

[1] Über Einwirkung von Sulfiden (Na_2S, Polysulfiden), CrO_3 + KJ, auf die Kinetik der Entwicklung; auch bei verschiedenen Entwicklungsmethoden (physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren, chemische Entwicklung) vgl. Sheppard (*21*), Wightman und Trivelli.

[2] Weitere umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand s. bei [illegible] (*8*, 240—251).

Tabelle 140. Wirkung von $Na_2S_2O_3$ im p-Amidophenolentwickler. m/10 p-Amidophenol in n/10 NaOH. Entwicklungsdauer 6 Minuten.

lg E	D ohne $Na_2S_2O_3$	D mit n/10 $Na_2S_2O_3$	lg E	D ohne $Na_2S_2O_3$	D mit n/10 $Na_2S_2O_3$
1,00	0,156	0,142	2,42	2,430	1,978
1,36	0,523	0,405	2,72	2,701	2,300
1,58	0,964	0,786	3,01	3,062	2,620
1,80	1,591	1,324	3,30	3,463	2,819
2,14	2,192	1,790			

Der LAINER-Effekt besteht in der Beschleunigung der chemischen Entwicklung, die durch Behandeln der Schicht mit KJ vor der Entwicklung oder auch durch Zufügen von KJ zum Entwickler hervorgerufen wird. Der Effekt ist sehr eingehend durch qualitative Beobachtungen von LÜPPO-CRAMER (*9, 9a*) untersucht worden. Dieser kam auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schluß, daß der Effekt durch eine Bloßlegung der Entwicklungs- bzw. Belichtungskeime, die im Innern der Körner liegen, zu erklären ist. Das Jodkalium soll die Bromsilberkörner in kleinere zerteilen, so daß nunmehr die im Innern der großen Körner liegenden Keime freigelegt und der Einwirkung des Entwicklers zugänglich werden. Die Zerteilung der Körner ist denkbar durch Korrosion der Körner infolge teilweiser Umwandlung in AgJ.

Die weitere Untersuchung hat gezeigt, daß die beobachteten Effekte mit KJ nicht sämtlich durch die vorstehende Theorie erklärt werden können (s. SHEPPARD [*16*] und MEYER sowie SHEPPARD [*21*], WIGHTMAN und TRIVELLI). Es dürften sich bei den einzelnen Versuchsergebnissen mehrere Effekte, wie Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche der Körner usw., überlagern, so daß eine Erklärung der Effekte sehr schwierig scheint. Wie wenig eindeutig der LAINER-Effekt ist, wird vor allem durch die Tatsache illustriert, daß er stark vom Entwickler und zum Teil auch von der Emulsionsart abhängig ist. So ist z. B. mit Hydrochinon fast immer, dagegen mit Eisenoxalat nur bei bestimmten Emulsionen und mit p-Aminophenol oder auch Metol nie ein solcher Effekt beobachtet worden.

Tabelle 141. Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit durch Baden der Schicht in Jodkaliumlösung bei Entwicklung mit Eisenoxalat. — Emulsion: SEED-Process.

Entwickler-konzentration	Behandlung der Schicht (Badkonzentration)	Zeit des Erscheinens Sekunden
n/10	H_2O	18
	10^{-4} n KJ	11
	10^{-3} n „	27
	10^{-2} n „	65
n/20	H_2O	45
	10^{-4} n KJ	47
	10^{-3} n „	75
	10^{-2} n „	167
n/10 (Reine AgBr-Emulsion)	H_2O	29
	10^{-4} n KJ	39
	10^{-3} n „	40
	10^{-2} n „	110

In Tabelle 141—143 (s. a. SHEPPARD [*21*, 668], TRIVELLI und WIGHTMAN) sind Versuchsergebnisse mit Eisenoxalat, Hydrochinon, p-Aminophenol und Metol wiedergegeben. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist durch die Zeit des Erscheinens der ersten Bildspuren gemessen worden.

Wie ersichtlich, ist hier bei Eisenoxalat in beiden Fällen keine Beschleunigung, sondern eine Verzögerung der Entwicklung eingetreten. Da jedoch von HÜBL eine Beschleunigung beobachtet sein soll[1], muß hier eine starke Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Emulsionsart) vorliegen.

Bei Verwendung von Hydrochinon als Entwicklersubstanz ist also eine deutliche Beschleunigung der Entwicklung zu bemerken. Bei Behandlung der

[1] Vgl. Fußnote bei SHEPPARD (*21*, 668), WIGHTMAN und TRIVELLI.

Tabelle 142. Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit durch Baden der Schicht in Jodkaliumlösung bei Entwicklung mit Hydrochinon. — Emulsion: SEED-Process.

Entwickler	Behandlung der Schicht	Zeit des Erscheinens Sekunden
Hydrochinon . . 5,6 g Na_2SO_3 . . . . 36,0 g Na_2CO_3 . . . . 75,0 g H_2O . . . . . . 1000 ccm	H_2O	29
	10^{-4} n KJ	14
	10^{-3} n „	20
	10^{-2} n „	35
desgl.	H_2O	29
desgl. + 10^{-4} n KJ	—	29
desgl. + 10^{-3} n „	—	25
desgl. + 10^{-2} n „	—	15

Schicht durch Baden in KJ-Lösung ist ein deutliches Maximum in der Wirkung bei n/10000 KJ zu bemerken. Dieses läßt sich auch leicht erklären: Bei den größeren KJ-Konzentrationen wird durch die wahrscheinlich schon beträchtlichen gebildeten AgJ-Mengen die Entwicklung wieder verzögert.

Über die Verschiedenheit der Effekte beim Baden der Schicht und bei Zusatz von KJ zum Entwickler haben eingehend SHEPPARD (*15*) und MEYER berichtet. Die folgende Tabelle 143 läßt erkennen, daß bei dem p-Amidophenol und Metol ungefähr gleiche Zeiten bei gleichen Versuchsbedingungen gefunden wurden.

Tabelle 143. Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit durch Behandeln der Schicht mit KJ bei Entwicklung mit p-Amidophenol. — Emulsion: SEED-Process bzw. Agfa-„Reproduktion".

Entwickler	Behandlung der Schicht	Zeit des Erscheinens Sekunden
	Bad der Schicht in:	
p-Amidophenol	H_2O	12
	10^{-4} n KJ-Lösung	15
	10^{-3} n „	21
	10^{-2} n „	45
Metol (s. [illegible] [*1*, 96])	Konzentration des KJ im Entwickler:	
10 ccm Metol 3proz.	0	11
20 „ Na_2SO_3 20proz.	$5 \cdot 10^{-5}$ n	27
5 „ NaOH 4proz.	$1 \cdot 10^{-4}$ n	65
Nach Zusatz von KJ-Lösung	$2 \cdot 10^{-4}$ n	400
aufgefüllt auf 100 ccm)	$4 \cdot 10^{-4}$ n	∞

Auch hier ist nur eine Verzögerung der Entwicklung zu beobachten. — Allgemein — wenn auch nicht ohne Ausnahmen — kann gesagt werden, daß der Effekt nur bei Entwicklern mit geringem Reduktionspotential eintritt.

75. Der EBERHARD-Effekt. Eine Erscheinung, welche die komplizierten Vorgänge der Entwicklungsdynamik in sich birgt und wahrscheinlich in erster Linie durch die Diffusionsvorgänge bei der Entwicklung bedingt wird, ist der EBERHARD-Effekt (s. EBERHARD [*1* u. *2*]).

EBERHARD stellte fest, daß die Schwärzung eines belichteten Feldes einer entwickelten Bromsilbergelatineschicht abhängig von seiner mehr oder minder geschwärzten Umgebung ist, und daß die Schwärzung im Felde nicht homogen ist. Eingehende Untersuchungen von EBERHARD (*2*) über diesen Effekt führten zu folgenden experimentellen Feststellungen:

1. Auf einer vorbelichteten Bromsilbergelatineschicht ist die Schwärzung eines kleinen Feldes eine Funktion seiner Nachbarschaft, und zwar in dem Sinne, daß die Feldschwärzung stets durch angrenzende, geschwärzte Schichtteile verringert wird.

2. Ein größeres geschwärztes Feld zeigt am Rande höhere Schwärzungen als in der Mitte (Randeffekt).

3. Die einwirkende Lichtmenge bzw. die Schwärzung auf einem Felde in Nachbarschaft einer größeren geschwärzten Fläche ist scheinbar um so größer, je kleiner das Feld ist. — Die Form des Feldes spielt keine Rolle. — Im Gegensatz zu 2. ist dieser Effekt wohl am besten mit „Flächeneffekt" zu bezeichnen.

a) Dieser Effekt wächst mit zunehmender Belichtung. Er ist bereits bei den geringsten Schwärzungen vorhanden, wächst mit zunehmender Schwärzung zunächst langsam, dann rascher. Er ist unabhängig von der Intensität des auffallenden Lichtes. Alle Plattenarten (auch solche mit Unterguß usw.) zeigten den Effekt in nahezu gleicher Stärke.

b) Von großem Einfluß ist die Schichtdicke: Dünn gegossene Schichten zeigen den Effekt in sehr viel geringerem Grade als dick gegossene.

c) Der Effekt wird verringert, wenn die Belichtung von der Rückseite (Glasseite) der Schichten erfolgt.

d) Schleier vermindert die Größe des Effektes. Jedoch konnte selbst starker Schleier den Effekt nicht zum Verschwinden bringen.

e) Einflüsse der Entwicklung:

α) Entwicklersubstanz.

Metol, Metol-Hydrochinon, Glyzin und Rodinal riefen einen Effekt von ungefähr gleicher Stärke hervor. Eine Ausnahmestellung nimmt der Eisenoxalatentwickler ein: Mit ihm ließ sich der EBERHARD-Effekt völlig vermeiden. Für diesen Entwickler gelten also die vorstehenden und folgenden Beobachtungen nicht.

β) Entwicklerkonzentration.

Mit zunehmender Verdünnung wächst der Effekt zu sehr erheblicher Größe.

γ) Entwicklungsdauer.

Mit zunehmender Entwicklungsdauer verringert sich der Effekt. Doch kann er niemals — abgesehen bei der Verwendung des Eisenentwicklers — durch verlängerte Entwicklung völlig zum Verschwinden gebracht werden, selbst wenn bis zu starkem Schleier entwickelt wird.

δ) Temperatur des Entwicklers.

Die Temperatur des Entwicklers ist ohne Einfluß auf den Effekt, sofern bis zu gleichem Entwicklungsgrad entwickelt wird.

ε) KBr-Zusatz.

Ein Zusatz von 2—3% verringert, 5—25% verstärken den Effekt.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen für die Praxis ist offenbar die Tatsache, daß die Anwendung des Eisenoxalatentwicklers den Flächen-Effekt vermeiden läßt. Der Entwickler wurde von EBERHARD nach dem Rezept von EDER folgendermaßen angesetzt:

80 ccm $K_2C_2O_4$-Lösung. 25 proz.
20 ccm FeC_2O_4-Lösung. 30 proz. und 1 proz. an Zitronensäure.
1—2 Tropfen KBr-Lösung. 10 proz.

Interessant und wahrscheinlich für die Deutung des Effektes von Bedeutung sind die Beobachtungen, daß

1. ein Zusatz von einigen Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lösung (10 proz.) auch beim Eisenentwickler den EBERHARD-Effekt (Schwankungen der Feldschwärzung) hervorruft (Zusatz von $Na_2S_2O_3$ beschleunigt die Entwicklung mit Eisenoxalat stark);

2. ein starkes Verdünnen des Eisenentwicklers den Randeffekt umkehrt, daß also dann die Mitte eines größeren geschwärzten Feldes stärker geschwärzt ist als die Randpartien.

Eine Vorstellung[1] von der Größe des Flächeneffektes (EBERHARD [2] gibt niemals Dichten an, sondern bezieht seine Messungen immer nur auf die den Dichten zugehörigen Intensitäten. Diese wiederum werden in Größenklassen: $m = 2{,}5 \lg J$ angegeben, worin J die Intensität des auffallenden Lichtes bedeutet) läßt sich folgendermaßen geben: Aus den Werten $2^m \cdot 26$ für ein Feld mit einem Radius $r = 10{,}10$ mm und $1^m \cdot 06$ für ein Feld mit $r = 0{,}16$ mm (EBERHARD [2, 46; Tabelle 2, Kolonne V]) folgt für diese Felder:

$$m_1 - m_2 = 2{,}26 - 1{,}06 = 1{,}20$$

$$1{,}20 = 2{,}5 \cdot \lg \frac{J_1}{J_2}$$

$$J_1 = 0{,}33\, J_2 .$$

Das bedeutet: Die Intensität, die auf das größere Feld (10,10 mm) gewirkt hat, beträgt scheinbar (infolge des Nachbar- bzw. Flächeneffektes) nur ca. ein Drittel der Intensität, die auf das kleine Feld ($r = 0{,}16$ mm) gewirkt hat. Man müßte also das große Feld rund dreimal stärker belichten, als das kleine, um im großen Feld die gleiche Dichte zu erhalten, wie im kleinen. — Bei dieser Betrachtung sind, um den Effekt recht deutlich erscheinen zu lassen, Versuchsbedingungen gewählt, wie sie in der Praxis kaum vorkommen dürften.

Die Versuche dieser Art wurden ausgeführt mit Hilfe einer Lochplatte mit verschieden großen kreisförmigen Öffnungen, die in einem Kranz um eine große Öffnung herumgebohrt waren. Die verwendeten Platten waren mit Spiegelglas hergestellt, um Gußdickeschwankungen möglichst auszuschalten.

Die **Deutung des EBERHARD-Effektes** dürfte noch nicht als sichergestellt gelten. EBERHARD (2, 53) selbst erklärt den Effekt folgendermaßen: Bei der Entwicklung mit den üblichen organischen Entwicklersubstanzen geht die Entwicklung entsprechend der Übersättigungstheorie (vgl. S. 244) vor sich. Die organischen Entwicklersubstanzen begünstigen die Entstehung kolloidaler Silberlösungen. Die Übersättigung wird nun nach EBERHARD an wenig geschwärzten, d. h. an Bromsilber reicheren Stellen schneller erfolgen als an stärker geschwärzten, d. h. an Bromsilber ärmeren. Stärker belichtete Flächen werden daher weniger stark entwickelt als geringer geschwärzte; am Rande der stark belichteten Flächen, wo bromsilberreiche Flächen in der Nähe sind, wird dagegen kräftiger entwickelt. Die Ausnahmestellung des Eisenentwicklers wird dadurch erklärt, daß für diesen Fall eine vorherrschende **chemische** Entwicklungsreaktion (also z. B. Grenzflächenreaktion AgBr-Entwickler latentes Bild) angenommen wird.

Diese Erklärung dürfte aus den verschiedensten Gründen unbefriedigend sein; vor allem, weil die neueren Vorstellungen über die Natur des Entwicklungsprozesses die Übersättigungstheorie unwahrscheinlich machen und ganz allgemein die katalytisch beschleunigte Grenzflächenreaktion in den Vordergrund stellen.

Die Annahme einer Erschöpfung der bei der Quellung der Gelatineschicht zunächst schnell aufgenommenen Entwicklungsmenge bei stark belichteten Flächen, sowie die Beachtung der Tatsachen, daß erstens die Nachdiffusion frischer Entwicklerlösung in die Schicht wesentlich langsamer erfolgt als das Eindringen der ersten Entwicklermenge bei der Quellung der Schicht, und zweitens daß die entstehenden Entwicklungsprodukte die Entwicklung hemmen (vgl. S. 204ff.) und daher ihre Wegdiffusion (an Bildrändern!) eine Rolle spielen dürfte, führt wahrscheinlich zu einer den allgemeinen experimentellen Grundlagen des photographischen Prozesses näherkommenden Deutung der Effekte. Bei einer

[1] Auf meine Anfrage hin, teilte mir Herr Prof. EBERHARD die folgenden Erläuterungen mit, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

solchen Erklärung würden KOSTINSKY-Effekt und EBERHARD-Effekt verschiedene Erscheinungsformen gleicher Ursachen sein (s. FRANK E. ROSS [4]), (vgl. S. 56).

Gestützt werden diese vorstehend gegebenen Vorstellungen über die Entstehung des EBERHARD-Effektes durch Mikrophotographien (s. FRANK E. ROSS [4, 308]) von Dünnschnitten durch Bilder von kleinen Kreisen. Es ist auf diesen Mikrophotogrammen deutlich sichtbar, daß an den Rändern der Kreise die Entwicklung sich mehr in die Tiefe der Schicht ausgedehnt hat als in der Mitte, und daß auf diese Weise die größere Schwärzung am Rande der Kreise hervorgerufen wird.

Von praktischer Bedeutung ist der EBERHARD-Effekt vornehmlich für die Astrophotographie bei der photographischen Bestimmung von Sternhelligkeiten.

76. Der Temperaturkoeffizient der Entwicklung. Der Temperaturkoeffizient der Entwicklung ist von vielen Faktoren, wie Entwicklerlösung, Plattentyp, Diffusion (Quellung der Gelatine) usw. abhängig. Es wurden dementsprechend auch sehr verschiedene Werte gefunden. Tabelle 144 enthält die Temperaturkoeffizienten einiger Entwickler bei verschiedenen Emulsionen.

77. Zusammenfassendes über die Kinetik des Entwicklungsvorganges. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Entwicklungsvorgang eine umkehrbare Reaktion ist und seine Kinetik daher, soweit sie allein von den Entwicklungsbedingungen und nicht vom latenten Bild abhängt, in großen Zügen dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. So ist die Proportionalität zwischen der der Entwicklungsgeschwindigkeit und der Entwicklersubstanzkonzentration, der Alkalikonzentration, Bromkalikonzentration als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes anzusehen. Die verzögernde Wirkung geringer Bromidkonzentrationen kann dementsprechend als Löslichkeitsverminderung des AgBr angesehen werden. (Über die Deutung der Wirkung großer Bromidmengen vgl. S. 18.)

In der folgenden Tabelle 144 sind die Eigenschaften einiger Entwickler entsprechend den zum Teil im Vorstehenden genauer mitgeteilten Resultaten von SHEPPARD und MEES gegenüber- bzw. zusammengestellt. Es bedeutet:

K die Entwicklungsgeschwindigkeit in 1 m Lösung bei 20° C.

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{\gamma_\infty}{\gamma_\infty - \gamma} \quad (\gamma \text{ der Entwicklungsfaktor}).$$

R das Reduktionsäquivalent, d. i. Zahl der Grammoleküle AgBr, welche ein Grammolekül Entwicklersubstanz reduzieren.

Tabelle 144.
Zusammenstellung der Daten einiger Entwickler (Näheres s. Text).

Entwickler	K	R	E	T-K	F
FeC_2O_4 bzw. $Fe(C_2O_4)_2''$	0,061	1	1,00	1,70	0,01 n = 1,0
NH_2OH bzw. NH_2O'	0,205	1	5,00	2,10	0,0113 n = 1,1
$C_6H_4(OH)_2$ bzw. $C_6H_4O_2''$	0,146	2	1,20	2,80	0,006 n = 0,6
H_2O_2 bzw. O_2H'	—	1	—	—	—
$C_6H_4NH_2OH$ bzw. $C_6H_4\langle^{O'}_{NH'}$	0,550	(2)	4,5	1,50	0,024 n = 2,4
$C_6H_4\langle^{N \cdot CH_3 \cdot H \frac{H_2SO_4}{2}}_{OH}$ (Metol) bzw. $C_6H_4\langle^{O'}_{N \cdot CH_3'}$	0,500	(2)	4,4	1,25	—

$E = \frac{K}{K' \cdot E}$, wobei K' die Konstante für Eisenoxalat ist. E kann also als Wirksamkeit des Entwicklers, bezogen auf Eisenoxalat, bezeichnet werden.

T-K. der Temperaturkoeffizient $= \frac{K + 10^0}{K}$.

F die Energie des Entwicklers, definiert durch die Bromidkonzentration, welche die gleiche Entwicklungsverzögerung bzw. Dichteverminderung hervorbringt, wie 0,01 n KBr beim Eisenoxalatentwickler.

γ) Die Natur des Entwicklungsvorganges.

Mikroskopische Untersuchungen des Entwicklungsvorganges. Die Entwicklung des einzelnen AgBr-Korns.

78. Qualitative Ergebnisse. Ist im vorstehenden der Entwicklungsvorgang nur von der Seite des Entwicklers und dessen Zusammensetzung beobachtet worden, so wird im folgenden, wie es zur Feststellung der eigentlichen Natur des Entwicklungsvorganges notwendig ist, vornehmlich die Beziehung zwischen dem latenten Bild, also der primären Lichtwirkung (vgl. Kap. II, B, b, β, S. 181) und der Entwickelbarkeit des einzelnen Bromsilberkorns zu untersuchen sein.

Es war vorauszusehen, daß zur Lösung dieser Fragen die mikroskopische Untersuchung der Entwicklung der einzelnen Körner einer Emulsion von Wichtigkeit ist.

Als ein Grundproblem ergibt sich zunächst die Frage, ob ein Korn in jedem Falle, sofern überhaupt infolge der Belichtung Entwicklung eintritt, vollständig durchreduziert wird oder ob die völlige oder teilweise Reduktion des Korns abhängt von seiner quantitativen Belichtung.

Bereits aus dem Befund von Hurter (1) und Driffield, daß die Dichte einer Schicht mit der Entwicklungszeit einem Grenzwert zustrebt, läßt sich vermuten, daß die Bromsilberkörner entweder vollständig oder überhaupt nicht entwickelbar gemacht werden. Die mikroskopischen Untersuchungen der entwickelten Schichten durch Sheppard (14) und Mees bestätigen diese Vermutung. Wie bereits in Kap. II, A, 1 mitgeteilt wurde, fanden Sheppard und Mees:

1. Mit zunehmender Exposition wächst die Zahl der entwickelten Körner in der Schicht (S. 74).

2. Die Korngröße ist bei γ_∞, d. h. bei Ausentwicklung, unabhängig von der Exposition (S. 71).

Diese beiden Sätze besagen, daß die steigenden Schwärzungen, welche bei steigender Belichtung erhalten werden, nicht durch eine verschiedene Größe entwickelter Körner, sondern durch eine verschiedene Zahl entwickelter Körner erzeugt werden. Die für die Entwicklung zugänglichen Körner werden also offenbar in jedem Falle völlig durchreduziert.

Die Ergebnisse von Sheppard und Mees haben auch die Widersprüche erklärt, die sich für die in Rede stehende Frage nach den Untersuchungsergebnissen von V. Bellach (1) (s. a. K. Schaum [5] und V. Bellach) ergaben. Bellach fand, daß bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler Belichtungszeit die Kornzahl in der Schicht konstant bleibt, daß aber die Größe der Silberkörner sich mit zunehmender Belichtung ändert. Nach diesen Befunden würde also die Zunahme der entwickelten Dichte mit der Belichtungsdauer gerade in umgekehrter Weise wie oben erwähnt, herbeigeführt werden. Doch geht aus den Angaben

BELLACH über die Entwicklung hervor, daß nicht bis zur Erreichung von γ_∞ entwickelt wurde. In diesem Falle steht die Beobachtung BELLACHS mit denen von SHEPPARD und MEES in Einklang. Sie besagt nichts anderes als die einleuchtende Tatsache, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit eines Korns von der Belichtungsdauer abhängig ist. Daß außerdem BELLACH noch eine Konstanz der Kornzahl mit wachsender Belichtungszeit findet, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß er mit unverdünnten Emulsionsschichten arbeitete, in denen die Feststellung infolge der sehr dichten Lagerung der Körner sehr schwierig ist.

Weiterhin fand SCHEFFER (2, 494) in seinen mikrophotographischen Studien des Entwicklungsvorganges die Korngröße unabhängig von der Belichtung. Auch ABEGG (2) kam zu dem gleichen Ergebnis.

In neuerer Zeit hat THE SVEDBERG (3, 4) noch einmal sehr überzeugend nachgewiesen, daß nur zu unterscheiden ist zwischen vollständig entwickelbaren und überhaupt nicht entwickelbaren Körnern.

Bei Betrachtung einer (aus-) entwickelten Einkornschicht wurde von ihm zunächst festgestellt, daß neben unveränderten, durchsichtigen Bromsilberkörnern völlig schwarze Silberkörner in Form der ursprünglichen Bromsilberkörner lagen. Abb. 150 zeigt solche durchreduzierten (ausentwickelten) Körner nach einem Mikrophotogramm von HODGSON (1). Die Form der ursprünglichen Bromsilberkörner ist noch deutlich in vielen Fällen zu erkennen (vgl. a. Abb. 48 S. 78).

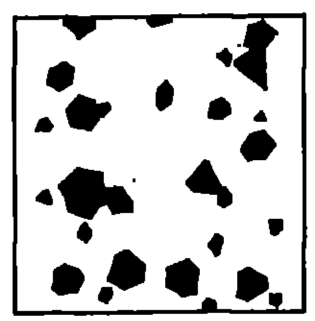


Abb. 150. Ausentwickelte Bromsilberkörner. — Vergr. 1500 fach; H.

THE SVEDBERG waren diese Beobachtungen jedoch noch nicht überzeugend genug: Einerseits könnte ein nur teilweise entwickeltes Korn noch Bromsilber enthalten, welches der Beobachtung entgeht, und weiter könnte man sich vorstellen, daß die anscheinend unveränderten Halogensilberkörner doch teilweise reduziert sind, indem sie teilweise weggelöst sind und ihr Silber an den Silberkörnern niedergeschlagen ist.

Um diese Einwände zu beseitigen und eine endgültige Entscheidung zu erhalten, wurden dieselben Körner vor und nach der Entwicklung beobachtet: Auf Einkornschichten wurden im dunkelroten Licht Körner vor und nach der Entwicklung, sowie nach dem Fixieren mikrophotographiert und ausgemessen. Die entwickelten Körner wurden mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ bzw. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (vgl. S. 159) weggelöst. Es ergab sich auf diese Weise, daß bei Ausentwicklung die entwickelten Körner keine Spuren von Bromsilber beim Weglösen zurückließen, und daß die nichtentwickelten Körner ihre ursprüngliche Größe beibehalten hatten.

Verschiedentlich ist auch ein Übergreifen der Entwicklung eines Korns auf ein anderes beobachtet worden (s. THE SVEDBERG [3, 4], sowie TRIVELLI [4], RENWICK und SHEPPARD). Dieser Fall tritt jedoch nur dann ein, wenn sich die Körner unmittelbar berühren oder miteinander verwachsen sind. Emulsionen mit solchen „Kornklumpen" sind jedoch selten. In diesen Fällen ist dann der „Klumpen" das Individuum der Schicht.

Nach allen diesen Ergebnissen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß ein Bromsilberkorn in den photographischen Gelatineschichten entweder ganz oder gar nicht entwickelt wird. Somit muß das Korn als individuelle Einheit bei dem photographischen Process aufgefaßt werden.

Verfolgt man die Entwicklung eines Korns von seinen Anfängen an, so **zeigt sich, daß die Reduktion des Korns nicht gleichmäßig am**

gesamten Korn, sondern an einzelnen diskreten Punkten beginnt. Derartige Beobachtungen, mit sehr schönen Mikrophotographien belegt, sind zuerst von HODGSON (1) mitgeteilt worden. Abb. 151 zeigt verschiedene Körner in verschiedenen Entwicklungsstadien.

Man erkennt deutlich, wie erstens die verschiedenen Körner verschieden viele Entwicklungsansatzstellen aufweisen, und zweitens wie von diesen Ansatzstellen aus allmählich die völlige Entwicklung, d. h. Umwandlung des Bromsilberkorns in ein Silberkorn, vor sich geht. An einem einzelnen Korn sind diese Vorgänge in Abb. 152 veranschaulicht.

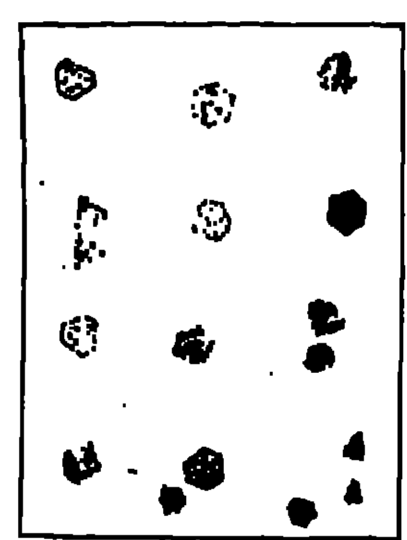
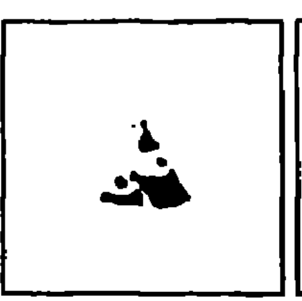


Abb. 151. Bromsilberkörner in verschiedenen Entwicklungsstadien. — Vergr. [illegible] fach lin.

Das Vorhandensein nur einer Entwicklungsansatzstelle führt also die völlige Entwicklung des Korns herbei. Die Zahl der Entwicklungszentren je Korn wird offenbar die Reduktionsgeschwindigkeit bestimmen. Es liegt natürlich nahe, die Entwicklungsansatzstellen mit den Punkten, an denen sich die Silberkeime des latenten Bildes im Korn befinden, zu identifizieren. Zur näheren Untersuchung dieser Fragen war es notwendig, über die Entwicklungsansatzstellen quantitative Messungen vorzunehmen. Von diesen Messungen bzw. deren Ergebnissen soll in den folgenden Abschnitten die Rede sein. Sie gliedern sich in folgende Kapitel:

1. Die allgemeine Verteilung der Entwicklungsansatzstellen am Korn.
2. Die Zahl der Entwicklungsansatzstellen in Abhängigkeit von der Exposition und der Korngröße.
3. Die Bedeutung der Oberfläche und des Inneren des Korns für die Entwicklung. — Die Wirkung der Behandlung der Körner mit CrO_3 und KJ auf die Entwicklungsansatzstellen.



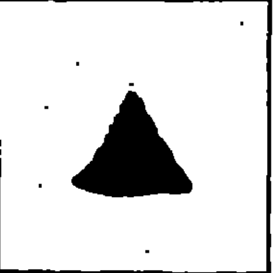


Abb. 152. Bromsilberkorn unentwickelt und entwickelt. — Vergr. [illegible] fach lin.

79. Die allgemeine Verteilung der Entwicklungsansatzstellen am Korn. Die ersten quantitativen Messungen bzw. Zählungen der Entwicklungsansatzstellen am Korn stammen von SVEDBERG (3, 4). Er fand, daß bei Expositionen, die dem normalen Gebiet der Schwärzungskurve entsprechen, bei sehr kurzer Entwicklung wenige, gut zählbare Entwicklungszentren je Korn sichtbar werden. Die Zählungen wurden sämtlich an Einkornschichten vorgenommen. Als Entwickler diente Eisenoxalat ohne KBr-Zusatz.

Die Methode der Untersuchung war kurz folgende: Eine Einkornschichtplatte wurde belichtet, kurz entwickelt, mikrophotographiert, fixiert und wiederum mikrophotographiert. Das erste Photogramm ergibt die praktisch unveränderten Bromsilberkörner. Die Entwicklungszentren sind hier nur zum Teil

sichtbar, zum Teil sind sie durch Brechungserscheinungen usw. verdeckt. Daher muß, damit alle Zentren sichtbar gemacht werden können, das Bromsilber durch Fixieren entfernt werden. Das nunmehr erhaltene Photogramm mit sämtlichen sichtbaren Zentren wird über das erste Photogramm gelegt, so daß ein Bild der Zentrenverteilung in den einzelnen Körnern erhalten wird. Um eine genaue Übereinanderlagerung beider Mikrophotogramme zu ermöglichen, wird die Schicht mit einigen Fasern Asbest versetzt. Diese Asbestfasern ergeben recht brauchbare Bezugslinien.

Svedberg fand als Ergebnis seiner statistischen Untersuchungen, daß die Entwicklungsansatzstellen innerhalb jeder Größenklasse der Bromsilberkörner nach der Wahrscheinlichkeit am Korn verteilt sind. Somit wird die Wahrscheinlichkeit W, daß ein Korn n Entwicklungsansatzstellen enthält, zahlenmäßig durch den bekannten Ausdruck:

$$W_n = \frac{e^{-\nu} \cdot \nu^{-n}}{n!} \tag{1}$$

dargestellt, wobei ν die durchschnittliche Zahl der Entwicklungsansatzstellen je Korn ist. Für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn mindestens 1 Entwicklungszentrum enthält, folgt somit:

$$P_1 = 1 - e^{-\nu}. \tag{2}$$

Mit der experimentell begründeten Annahme, daß 1 Entwicklungsansatzstelle genügt, um das Korn entwickelbar zu machen, geht (2) über in:

$$\frac{P}{100} = 1 - e^{-\nu} = \frac{z}{y}, \tag{3}$$

wenn $\frac{P}{100}$ die Prozentzahl der entwickelbaren Körner einer Größenklasse darstellt; z ist demnach die Zahl der gezählten entwickelten Körner von y im Ganzen betrachteten Körnern. Die Gleichung (3), nach ν aufgelöst, ergibt:

$$\nu = \ln \frac{y}{y - z}. \tag{4}$$

80. Die Zahl der Entwicklungsansatzstellen je Korn in Abhängigkeit von der Korngröße und der Exposition. Die Versuchsergebnisse von Svedberg (2) und Andersson bestätigten eine Annahme Svedbergs, daß die Kornklassen einer Emulsion völlig gleichförmig aufgebaut sind und sich infolgedessen bei einer bestimmten Belichtung bezüglich der Bildung von Entwicklungszentren gleichförmig verhalten. In diesem Fall wäre nämlich die durchschnittliche Zahl von Entwicklungszentren je Korn den Oberflächen der Körner proportional oder es müßte sein:

$$\frac{\nu_1}{a_1} = \frac{\nu_2}{a_2} = \text{konst},$$

wenn $\nu_1, \nu_2 \ldots$ die Anzahlen der Entwicklungszentren je Korn und $a_1, a_2 \ldots$ die Oberflächen der Körner der einzelnen Kornklassen sind.

Svedberg und Andersson fanden diese Beziehung bestätigt, wie Tabelle 145 zeigt:

Tabelle 145. Anzahl der Entwicklungszentren je Korn bei verschiedenen Korngrößen bei konstanter Belichtung (nach Svedberg und Andersson).

Belichtung J_1				Belichtung J_2 (= 1,[illegible] · J_1)			
Oberfläche der Körner einer Größenklasse (a) qcm	Entwickelte Körner %	Zentren pro Korn (ν)	$\frac{\nu}{a}$	Oberfläche der Körner einer Kornklasse (a) qcm	Entwickelte Körner %	Zentren pro Korn (ν)	$\frac{\nu}{a}$
$24,3 \cdot 10^{-9}$	35,5	0,48	$2,0 \cdot 10^{7}$	$24,3 \cdot 10^{-9}$	61,0	0,94	$3,9 \cdot 10^{7}$
$46,2 \cdot 10^{-9}$	56,0	0,82	$1,8 \cdot 10^{7}$	$46,3 \cdot 10^{-9}$	85,0	1,90	$4,1 \cdot 10^{7}$
$78,3 \cdot 10^{-9}$	77,0	1,47	$1,9 \cdot 10^{7}$	$78,3 \cdot 10^{-9}$	92,0	2,59	$3,3 \cdot 10^{7}$

Eine Wiederholung der Messungen von SVEDBERG und ANDERSSON von verschiedenen Seiten, vor allem von TOY (1), sowie SHEPPARD (18), TRIVELLI und LOVELAND haben jedoch wesentlich andere Resultate ergeben; und zwar stimmen die Befunde der letztgenannten Forscher überein. In Tabelle 146 und Abb. 153/154 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben, welche SHEPPARD, TRIVELLI und LOVELAND an zwei verschiedenen Emulsionen erhalten. Die Messungen erstrecken sich sowohl auf verschiedene Korngrößenklassen als auch auf ein großes Belichtungsintervall. Die untersuchten Emulsionen sind in ihren photographischen Eigenschaften sehr verschieden: Die erste ist eine höchstempfindliche Porträt-, die zweite eine mittelempfindliche photomechanische Emulsion.

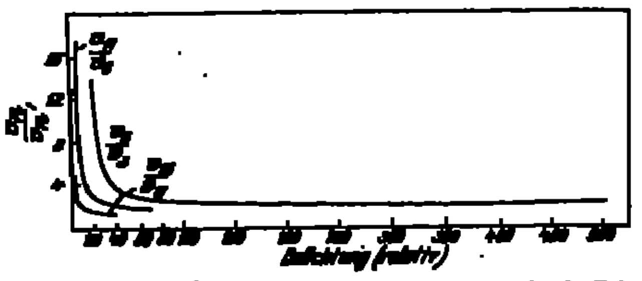


Abb. 153. Abhängigkeit des Verhältnisses aus den Zahlen der Entwicklungszentren (v) der Körner je zweier verschiedener Korngrößenklassen (Kornoberflächen a_n) einer Emulsion von der Belichtung (vgl. Tab. 146).

$\frac{a_8}{a_4} = 2,30$; $\frac{a_{11}}{a_8} = 1,91$; $\frac{a_{12}}{a_{11}} = 1,48$.

(Seed-Graflex.)

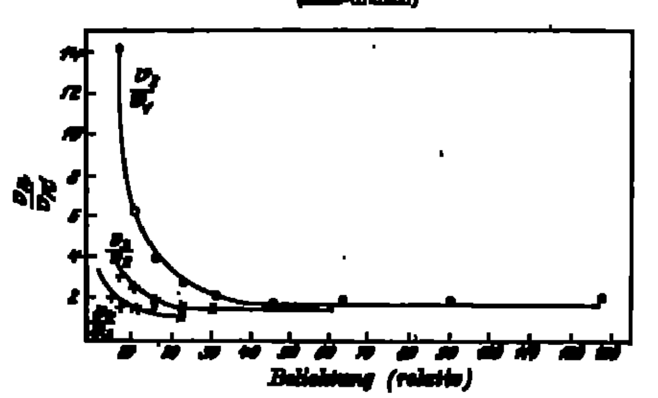


Abb. 154. Abhängigkeit des Verhältnisses aus den Zahlen der Entwicklungszentren der Körner (v) je zweier verschiedener Korngrößenklassen (Kornoberflächen a_n) einer Emulsion von der Belichtung (vgl. Tab. 146).

$\frac{a_2}{a_1} = 2,51$; $\frac{a_3}{a_2} = 1,77$; $\frac{a_4}{a_3} = 1,4$.

(Process-Emulsion.)

Wie ersichtlich, nahmen die Werte der Verhältnisse $\frac{v_n}{v_{n'}}$, d. h. die Verhältnisse der mittleren Zentrenzahlen der einzelnen Korngrößen

Tabelle 146. Die Zahl der Entwicklungszentren je Korn (v) in Abhängigkeit von Exposition und Korngröße (Kornoberfläche).

Seed-Graflex (Höchstempfindliche Emulsion)

$\frac{v_n}{v_{n'}}$ (n die Korngrößenklasse)	Relative Belichtungen										$\frac{a_n}{a_{n'}}$ (n die Korngrößenklasse)
	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	
v_8/v_4	—	—	—	—	11,7	4,07	2,78	2,16	2,45	2,35	2,30
v_{11}/v_8	—	17,6	6,64	3,28	3,25	2,39	1,83	—	—	—	1,91
v_{12}/v_{11}	4,30	2,21	1,63	1,77	1,65	1,55	—	—	—	—	1,49

Process-Emulsion (Mittelempfindliche Emulsion)

	Relative Belichtungen										
	5,6	8,0	11,3	16,0	22,6	32	45,3	64	90,5	128	
v_2/v_1	—	14,27	6,5	4,0	2,9	2,1	1,8	$1,7_5$	1,9	2,0	2,5
v_3/v_2	—	3,2	2,7	1,9	1,6	1,7	1,7	—	—	—	1,7
v_4/v_3	2,18	1,6	1,5	$1,4_5$	1,3	—	—	—	—	—	1,4

bei kleinen Belichtungen zunächst stark ab, indem sie sich einem konstanten Grenzwert nähern, der dem Verhältnis der Kornoberflächen entspricht.

Die Zentren bilden sich also bei geringen Belichtungen an den größeren Körnern zunächst je Flächeneinheit zahlreicher aus als an kleineren Körnern. Bei starken Belichtungen gleichen sich diese Unterschiede aus, und es bilden sich je Korn Zentren ungefähr entsprechend den Oberflächen der einzelnen Körner.

Von SHEPPARD (*18*), TRIVELLI und LOVELAND ist auch in sehr umfangreichen Messungen der Zusammenhang zwischen der Zahl der entwickelbaren Körner und der ermittelten durchschnittlichen Zahl der Entwicklungszentren je Korn experimentell untersucht worden. Nach Gleichung (4) auf S. 231 sind diese Größen untereinander durch die Beziehung

$$v = \ln \frac{y}{y - n}$$

verbunden. SHEPPARD, TRIVELLI und LOVELAND konnten sich bei diesen Untersuchungen der Resultate der umfangreichen Messungen von SHEPPARD (*22*, 787), WIGHTMAN und TRIVELLI über die Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner verschiedener Korngrößenklassen von der Belichtung bedienen. Diese Messungen lieferten alle Daten, die zur Berechnung der Zahlen der Entwicklungszentren nach Gleichung (4) erforderlich sind.

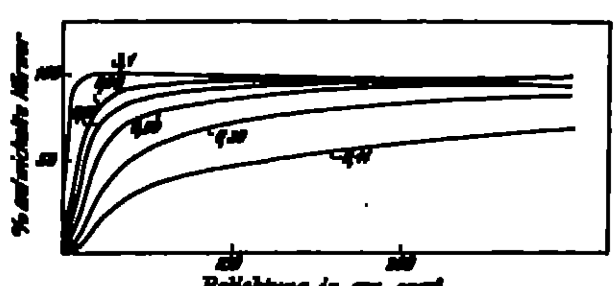


Abb. 155. Prozent entwickelte Körner in Abhängigkeit von der Belichtung. — Verschiedene Korngrößenklassen. ([illegible]-Graflex.) (Vgl. Tabelle 147.)
(Die Zahlen an den Kurven bedeuten die mittlere Korngröße in μ².)

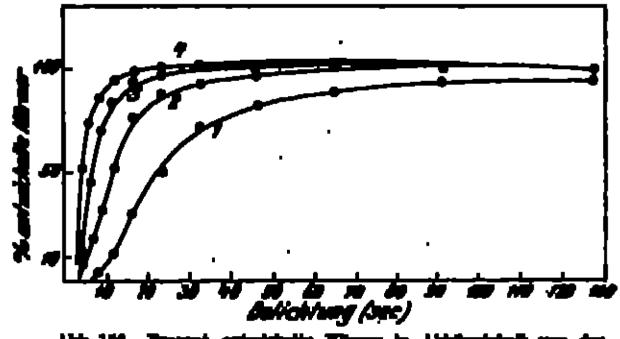


Abb. 156. Prozent entwickelte Körner in Abhängigkeit von der Belichtung. — Verschiedene Korngrößenklassen. (Vgl. Tabelle 148.)
Kurve 1: [illegible] μ² 47100 Körner [illegible]
Kurve 2: [illegible] μ² [illegible] „ „
Kurve 3: [illegible] μ² [illegible] „ „
Kurve 4: [illegible] μ² [illegible] „ „
[illegible]
(Process-Emulsion.)

Die Kornzählungen wurden an Einkornschichten der Seed-Graflex-Emulsion und einer Process-Emulsion vorgenommen. Als Entwickler diente ein n/10 Eisenoxalatentwickler. Die Zählung der entwickelten Körner wurde nach der Differenzmethode (vgl. S. 159) vorgenommen, indem die entwickelten Silberkörner mit 0,5 proz. CrO_3 + 0,5 proz. H_2SO_4 aus der entwickelten, nicht fixierten Schicht herausgelöst und die Körner der ursprünglichen und der entwickelten, mit CrO_3 behandelten Schicht gezählt wurden.

In Tabelle 147 und 148 sind die Versuchsdaten enthalten. Abb. 155—158 sind die zugehörigen Kurven. Die Abb. 155 und 156 stellen die Abhängigkeit der Zahl der entwickelten Körner verschiedener Korngrößenklassen von der Exposition dar, während die Abb. 157 und 158 die Abhängigkeit der gezählten durch-

Tabelle 147.

Prozentzahlen entwickelter Körner in Abhängigkeit von der Belichtung. — Zahl der Entwicklungsansatzstellen je Korn (ν) in Abhängigkeit von der Belichtung bzw. in Abhängigkeit von der Prozentzahl entwickelter Körner.

($100 \cdot \frac{x}{y}$; x = entwickelte Körner; y = gesamte, betrachtete Körner. — Schleierkörner abgezogen.) $\nu = \ln \frac{y}{y-x}$; Sano-Graflex.

λ = 460 $\mu\mu$; Entwicklung: m/10 Eisenoxalat.

Mittlere Projektionsfläche des Korns der verschiedenen Korngrößenklassen μ^2	Belichtung										
	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
	0,5 sek.	1 sek.	2 sek.	4 sek.	8 sek.	16 sek.	32 sek.	64 sek.	128 sek.	256 sek.	512 sek.
	0,300 erg · cm⁻²	0,675 erg · cm⁻²	1,25 erg · cm⁻²	2,40 erg · cm⁻²	4,80 erg · cm⁻²	9,65 erg · cm⁻²	19,9 erg · cm⁻²	39,6 erg · cm⁻²	78,5 erg · cm⁻²	159 erg · cm⁻²	318 erg · cm⁻²
	0,074 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	0,148 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	1,295 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	0,59 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	1,18 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	2,36 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	4,7 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	9,4 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	18,8 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	37,6 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²	75,2 · 10[illegible] (hν) · cm⁻²
0,115	—	—	—	—	—	0,9	11,8	31,0	42,4	56,1	68,7
(0,03—0,08)	—	—				0,009	0,16	0,28	0,55	0,82	1,03
0,3	—	—	—	—	—	5,0	27,2	53,0	69,1	89,4	91,4
(0,2—0,4)						0,051	0,33	0,74	1,14	1,74	2,45
0,5	—	—	—	—	4,0	22,6	51,0	74,8	85,1	93,5	97,4
					0,041	0,257	0,71	1,36	1,91	2,60	3,66
0,7	—	—	—	4,0	17,3	34,7	68,4	84,9	92,4	96,9	99,6
			—	0,041	0,191	0,43	1,15	1,89	2,58	3,47	5,43
0,9	—	—	1,3	13,0	28,0	50,6	78,6	93,0	96,0	98,7	100,0
			0,014	0,128	0,330	0,71	1,52	2,45	3,33	4,32	∞
1,1	—	0,9	5,6	21,5	38,5	64,5	86,0	94,8	99,1	99,8	
		0,036	0,057	0,343	0,47	1,04	1,96	2,97	4,07	5,88	
1,3	—	2,5	10,0	30,0	48,8	72,7	90,6	96,9	98,7	100,0	
		0,090	0,105	0,357	0,65	1,24	2,31	3,47	5,99	∞	
1,5	—	4,7	16,4	37,4	59,4	78,7	92,6	97,6	100,0		
1,7	1,0	8,6	21,9	43,3	66,6	84,8	94,3	99,0			
1,9	1,8	12,1	27,8	50,9	73,7	88,6	95,9	100,0			
2,1	3,0	16,1	32,7	55,0	78,3	91,1	97,3				
2,3	4,2	20,1	36,8	60,7	81,5	92,7	98,8				
2,5	5,7	22,8	41,1	64,3	84,8	93,9	99,2				
2,7	8,1	25,7	45,0	68,5	85,5	95,5	100,0				
2,9	10,1	28,2	49,5	72,3	88,3	96,8					
3,1	11,9	31,9	53,2	75,6	90,7	97,5					
3,3	13,9	34,3	57,6	78,7	92,7	98,6					
3,5	15,7	37,4	61,7	81,7	94,8	99,6					
3,7	17,7	40,6	64,6	84,4	96,0	100,0					
3,9	18,6	42,7	68,9	87,5	97,5						
4,1	20,6	47,1	72,1	89,7	98,8						

4,3	23,0	49,2	76,5	91,6	100,0					
4,5	24,0	52,0	80,0	94,0						
4,7	26,2	54,8	83,4	95,3						
4,9	28,2	57,2	85,7	97,2						
5,1	31,0	58,6	89,7	100,0						
5,3	37,5	62,5	91,7							
5,5	45,0	65,0	100,0							
5,7	50,0	68,3								
5,9	61,5	77,0								
6,1	70,0	90,0								
6,3	75,0	100,0								
6,5	85,7									
6,7	92,5									
6,9	100,0									

Tabelle 148.

Prozentzahlen entwickelter Körner in Abhängigkeit von der Belichtung. — Zahl der Entwicklungsansatzstellen je Korn (v) in Abhängigkeit von der Belichtung bzw. in Abhängigkeit von der Prozentzahl der entwickelten Körner.

($100 \cdot \frac{x}{y}$; x = entwickelte Körner; y = gezählte, betrachtete Körner.) $v = \ln \frac{y}{y - x}$; Prozentzahlen.

Relative Belichtung (sek.)	4		5,6		8		11,3		16		22,6		32		45,3		64		90,5		128	
Mittlere Projektionsfläche des Korns der verschiedenen Korngrößenklassen μ^2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,115 (0,03—0,02)	—		—		2,6	0,026	10,5	0,11	30,4	0,36	52,0	0,74	72,4	1,3	82,8	1,76	90,3	2,3	93,0	2,7	96,1	3,3
0,3 (0,2—0,4)	13,1	0,140	19,0	0,21	30,9	0,37	51,3	0,71	76,3	1,44	88,1	2,13	93,3	2,71	95,7	3,2	98,0	3,9	99,4	5,1	99,0	6,5
0,5	38,3	0,39	45,9	0,62	69,1	1,17	65,1	1,01	93,4	2,72	96,7	3,40	98,9	4,54	99,5	5,4	99,9	7,3	100,0	∞	100,0	∞
0,7	53,0	0,73	72,8	1,34	85,0	1,90	94,7	2,94	96,0	3,01	98,8	4,42	100,0	∞	100,0	∞	100,0	∞				

schnittlichen Anzahl der Entwicklungszentren der Körner der einzelnen Korngrößenklassen von der Exposition wiedergeben. Diese Kurven (Abb. 157 und 158) entsprechen der obengenannten Beziehung (4), (S. 231).

Ähnliche Kurven, wie sie die Abb. 155 und 156 enthalten, hat vor Sheppard, Trivelli und Loveland zuerst Svedberg (*1*, 45) erhalten. Da sie prinzipiell die gleichen Aussagen über das in Rede stehende Problem enthalten — nämlich größere Empfindlichkeit und steileren Anstieg der Entwickelbarkeit der größeren Körner —, kann ihre Wiedergabe hier fortfallen. — (Die Diskussion dieser Kurven im Zusammenhang mit der Entstehung der Schwärzungskurve s. S. 267.)

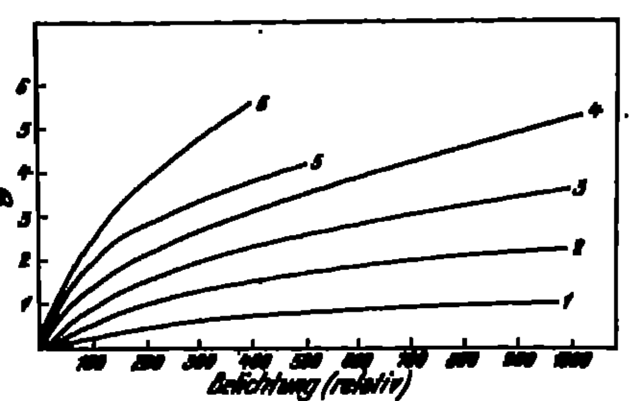


Abb. 157. Abhängigkeit der Zahl der Entwicklungszentren (z) von der Belichtung bei Körnern verschiedener Korngrößenklassen einer Emulsion. (Vgl. Tabelle 157.) Projektionsfläche der Körner:

1: 0,05—0,2 μ² 3: 0,4—0,6 μ² 5: 0,8—1,0 μ²
2: 0,2—0,4 μ² 4: 0,6—0,8 μ² 6: 1,0—1,2 μ²

([illegible])

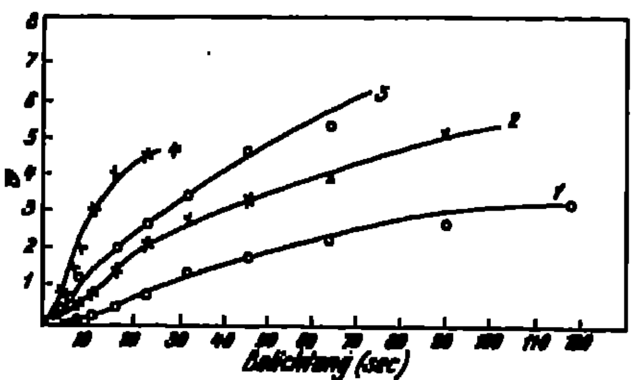


Abb. 158. Abhängigkeit der Zahl der Entwicklungszentren von der Belichtung bei Körnern verschiedener Korngrößenklassen einer Emulsion. (Vgl. Tabelle 158.)

Kurve 1: 0,05—0,2 μ² Kurve 3: 0,4—0,6 μ²
Kurve 2: 0,2—0,4 μ² Kurve 4: 0,6—0,8 μ²

([illegible])

81. Die Verteilung der Entwicklungszentren zwischen Oberfläche und Inhalt des Korns. — Die Einwirkung von Chromsäure und von Jodkalium auf die Entwickelbarkeit der Körner. Wenn es möglich wäre zu entscheiden, ob sich die Entwicklungszentren nur an der Oberfläche der Körner befinden — wie man annehmen sollte —, so wäre mit diesem Resultat bewiesen, daß allein die Oberfläche des Korns vom Entwickler erreichbar und für die Entwickelbarkeit des Korns maßgebend ist.

In sehr sinnreicher Weise hat zuerst Svedberg dieses Problem untersucht. Er verwandte zu seiner Beobachtung als Strahlung Röntgenstrahlen, um infolge der geringen Absorption der Röntgenstrahlen durch das AgBr eine durch „die ganze Masse des Korns hindurch konstante photochemische Wirkung" zu erhalten — eine Maßregel, die sich später als überflüssig erwies, da nach den Messungen von Eggert und Noddack (vgl. S. 100) auch vom sichtbaren Licht nur 10—20% vom AgBr der ganzen Schicht absorbiert wird.

Die Körner einer Emulsion wurden in sechs Größenklassen eingeteilt und dementsprechend die beobachteten Entwicklungszentren auf sechs im Ver-

hältnis der Korngrößen (Projektionsflächen!) stehenden Kreisen eingezeichnet. Auf diese Weise wurde die Lage von 244 Zentren in 6 Kreisen bezeichnet. Mit Hilfe einer Vergrößerungseinrichtung wurden die 6 Kreise auf gleiche Größe reduziert und alle übereinander kopiert. Wird jetzt in diesem Kreis ein konzentrischer Kreis mit dem halben Radius gezogen, so muß sich aus dem Verhältnis der Zahl der Entwicklungszentren im äußeren Kreisring zu der Zahl der Zentren im inneren Kreis ergeben, ob die Zentren nur auf der Oberfläche oder über den ganzen Inhalt der Körner verteilt sind.

Sind die Zentren nur auf der Oberfläche der Körner verteilt, so muß das Verhältnis der gezählten Zentren — bei Annahme der Kugelform für die Körner — gleich sein dem Verhältnis aus

$$V = \frac{\text{Gesamte Kugeloberfläche} - 2\ \text{Kugelkappen}\left(\text{mit dem Radius } \frac{r}{2}\right)}{2\ \text{Kugelkappen}} \quad \text{(vgl. Abb. 159)}$$

oder

$$V = \frac{4\cdot\pi\cdot r^2 - 2\cdot 2\pi\cdot r\cdot\left(r-\frac{r}{2}\sqrt{3}\right)}{2\cdot 2\cdot\pi\cdot r\cdot\left(r-\frac{r}{2}\sqrt{3}\right)} \quad \left(\text{Höhe jeder Kugelkappe } h = r-\frac{r}{2}\sqrt{3}\right)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}} = 6{,}5\,.$$

In gleicher Weise ergibt sich, wenn die Volumina ([Kugel—Zylinder] : [Zylinder]) in Betracht gezogen werden, der Wert

$$1{,}9\,.$$

Gezählt wurden im äußeren Kreisring 212 und im inneren Kreis 32 Zentren, entsprechend einem Verhältnis von

$$6{,}6\,.$$

Dieser experimentelle Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für reine Oberflächenverteilung.

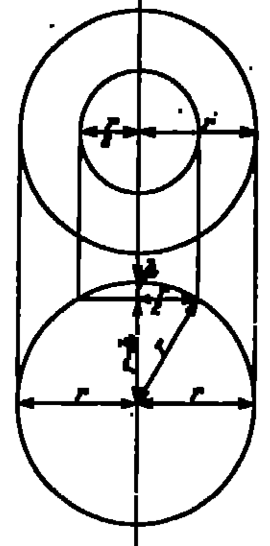


Abb. 159 (vgl. Text).

Indirekt läßt sich auch schon aus den Ergebnissen des vorigen Abschnittes Nr. 80, aus der Erreichung eines Grenzwertes entsprechend dem Verhältnis der Kornoberflächen für die Zahl der Entwicklungszentren der Körner bei zunehmender Belichtung (Abb. 153 und 154) schließen, daß die **Entwicklungsansatzstellen allein an der Oberfläche der Körner gebildet werden.** —

Der vorliegende Abschnitt dürfte nach den vorliegenden Erkenntnissen auch die gegebene Stelle zur Besprechung der Versuche sein, die **über die Einwirkung von Agenzien wie KJ und CrO_3**[1] **auf das latente Bild in bezug auf die Entwickelbarkeit der Körner** gemacht worden sind (s. auch SHEPPARD [*14*, 253] und MEES).

Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind einer Arbeit von SHEPPARD (32), WIGHTMAN und TRIVELLI entnommen. Die Ergebnisse sind durch Zählungen an Einkornschichten gewonnen.

[1] Über vergleichende Wirkung der CrO_3-Behandlung bei Bestrahlung der Schichten mit Lichtstrahlen und Röntgenstrahlen s. S. 281.

Für die zu besprechenden Versuche ist zunächst die Tatsache von Wichtigkeit, ob die **Chromsäure vom Bromsilber adsorbiert wird.** Zur Entscheidung dieser Frage wurden bindemittelfreies Bromsilber und Gelatine in bezug auf ihre Adsorptionsfähigkeiten für CrO_3 getrennt untersucht.

Das Bromsilber wurde durch Fällung von

25 ccm einer KBr-Lösung von 20,6 g in 250 ccm H_2O
und 25 „ „ $AgNO_3$- „ „ 29,4 g „ 250 „ „

hergestellt. Die Fällung wurde bei rotem Licht vorgenommen. Das AgBr wurde gewaschen, 24 Stunden mit CrO_3-Lösung behandelt und die Konzentration der CrO_3-Lösung vor und nach der AgBr-Behandlung mit $FeSO_4$ und $KMnO_4$ ermittelt. Bei Konzentrationen der CrO_3 von 0,5—5% war die Absorption kleiner als der Analysenfehler der CrO_3-Bestimmung, d. h. 5 g AgBr können höchstens 0,0005 g CrO_3 adsorbieren.

Um die Chromsäure aus der Gelatine zu entfernen, hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt:

Die CrO_3 wird sorgfältig durch Zusatz von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ neutralisiert. Es folgt eine sorgfältige Wässerung.

Die folgende Tabelle 149 gibt eine Übersicht über die von der Gelatine zurückgehaltene CrO_3-Menge bei verschiedenen Auswaschverfahren:

Tabelle 149. Adsorption und Entfernung von CrO_3 aus der Gelatine nach 3stündigem Baden in 0,25 % CrO_3 + 0,06 % H_2SO_4. (Sum-Graflex.)

Behandlung der Schichten	Schmelzpunkt der Schichten °C	Cr pro 100 qcm g	Cr pro g Trockenemulsion g
(Ohne CrO_3)	37—38	—	—
Nur gewaschen	> 100	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	$14{,}3 \cdot 10^{-6}$
3mal 15 Minuten gewässert in 3proz. Zitronensäure	60	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}87 \cdot 10^{-6}$
5mal 1 Stunde gewässert in 3proz. Zitronensäure	55	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$	$2{,}05 \cdot 10^{-6}$
3mal 1 Stunde und dann noch 15 Stunden gewässert in 3proz. Zitronensäure	45	$0{,}3 \cdot 10^{-6}$	$0{,}83 \cdot 10^{-6}$
3mal 1 Stunde und dann noch 15 Stunden gewässert in 5proz. Zitronensäure	38	$0{,}08 \cdot 10^{-6}$	$0{,}20 \cdot 10^{-6}$

Im allgemeinen ist es jedoch nicht notwendig, so sorgfältig wie in den letzten Versuchen der Tabelle 149 zu wässern. Zumal für Einkornschichten genügt eine Behandlung mit 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und daraufolgender sorgfältiger Wässerung.

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, wird die Chromsäure weder vom AgBr noch von Gelatine in beträchtlichen, störenden Mengen adsorbiert.

Die Wirkung von CrO_3 und KJ wurde an Einkornschichten einer Sum-Graflex-Emulsion (hochempfindlichen Porträtemulsion) studiert. Die Schichten wurden gebadet in einer Lösung von

$$0{,}5\%\ CrO_3 + 0{,}3\%\ H_2SO_4.$$

Nach Behandlung der Schichten wurde mit 1proz. $NaHCO_3$-Lösung die Chromsäure aus der Schicht entfernt. Zur Neutralisation folgte noch ein Bad mit 1proz. HCl. Schließlich wurde sorgfältig mit Aqua dest. gewaschen. Die Entwicklung der Schichten und Zählung der Körner erfolgte wie bei den entsprechenden Untersuchungen an der unbehandelten Emulsion (vgl. S. 233).

Tabelle 150. Prozentzahlen der entwickelten Körner einer mit CrO_3 behandelten Schicht. — Emulsion: Sumo-Graflex. — $\lambda = 460\ \mu\mu$. Entwicklung: $m/10$-Eisenoxalat. — Schleierkörner abgezogen. (Näheres s. Text.)

[illegible] Korngrößenklasse (vgl. Tabelle 147.) μ^2	Belichtungsstufen 1—4	Belichtung						
		32 sek.	64 sek.	128 sek.	256 sek.	512 sek.	1024 sek.	2048 sek.
		$4{,}7 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$	$9{,}4 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$	$18{,}8 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$	$37{,}6 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$	$75{,}2 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$	$150{,}4 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$	$300{,}8 \cdot 10^{10}$ $(h\nu) \cdot cm^{-2}$
		19,6 erg cm^{-2}	39,3 erg cm^{-2}	78,5 erg cm^{-2}	156 erg cm^{-2}	313 erg cm^{-2}	628 erg cm^{-2}	1257 erg cm^{-2}
0,11	Sehr schwankende Ergebnisse!	0	0	0	0	5,1	13,3	19,7
0,3		0	0	0	1,1	10,0	29,2	40,1
0,5		0	0	0	6,6	19,8	43,1	57,9
0,7		0	2,2	8,4	17,8	33,6	57,1	73,3
0,9		4,7	11,7	20,7	33,3	47,3	72,7	85,3
1,1		13,1	20,6	29,9	42,0	61,7	83,7	92,4
1,3		18,6	26,9	36,9	50,0	69,4	88,1	96,0
1,5		22,4	32,8	42,2	56,6	76,2	92,2	97,2
1,7		26,7	36,4	46,7	63,8	80,4	93,3	98,5
1,9		29,3	39,3	50,9	68,0	84,2	95,4	99,3
2,1		31,3	41,4	55,0	72,0	87,4	96,5	100,0
2,3		33,3	44,4	58,2	75,5	90,4	97,5	
2,5		34,3	46,8	61,2	78,7	92,0	98,5	
2,7		35,6	49,5	63,5	81,6	94,2	99,5	
2,9		36,7	52,1	67,6	84,6	96,3	100	
3,1		38,1	54,4	70,0	87,5	97,5		
3,3		39,4	56,9	72,0	89,8	98,6		
3,5		40,9	59,1	75,6	92,2	100		
3,7		41,7	61,5	79,2	93,6			
3,9		42,5	63,5	81,2	96,2			
4,1		44,1	64,7	83,6	98,5			
4,3		45,8	66,1	86,4	100			
4,5		47,0	68,0	88,0				
4,7		48,8	70,2	90,5				
4,9		50,6	72,0	92,9				
5,1		52,4	74,6	94,8				
5,3		54,2	77,0	96,7				
5,5		55,0	80,0	99,0				
5,7		56,3	81,9	100,0				
5,9		57,7	84,6					
6,1		60,0	87,0					
6,3		61,8	88,7					
6,5		63,0	91,4					
6,7		65,0	93,3					

Für nicht mit CrO_3 desensibilisierte Sumo-Graflex-Schichten sind bereits auf S. 234 in Tabelle 147 (bzw. Abb. 155) die Versuchsergebnisse für die Entwickelbarkeit der einzelnen Kornklassen mitgeteilt worden. In vorstehender Tabelle 150 werden die Daten für die Prozentzahlen der entwickelten Körner in den einzelnen Kornklassen

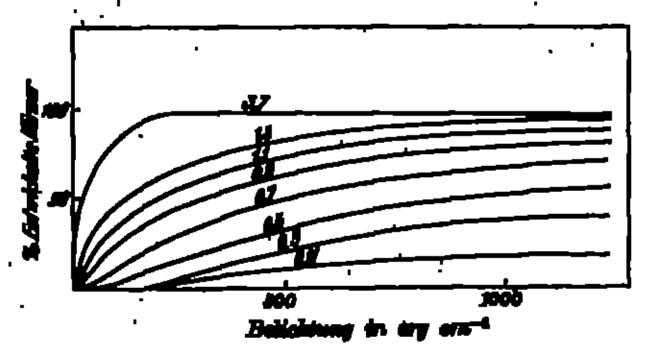


Abb. 156. Prozent entwickelte Körner in Abhängigkeit von der Belichtung bei einer mit CrO_3 behandelten Schicht. — Verschiedene Korngrößenklassen. — Zum Vergleich zu Abb. 155 (s. Tab. 150). (Sumo-Graflex.)

für die desensibilisierte Schicht angeführt. Die Werte der Tabellen 147 und 150 sind vergleichbar.

In Abb. 160 sind Werte der Tabelle 150 in Kurvenform dargestellt. Sie sind (bei Beachtung der verschiedenen Abszissenteilung!) vergleichbar mit den Kurven der Abb. 155.

Tabelle 151. Zahl der Entwicklungszentren je Korn (ν) in Funktion der Belichtung bei einer mit CrO_3 behandelten Schicht. — Emulsion Sum-Graflex. — Berechnet aus den Werten der Tabelle 150 entsprechend der Beziehung:

$$\nu = \ln \frac{g}{g - a}.$$

Korngrößenklasse (vgl. Tab. 147) μ^2	Belichtung (Sekunden) 32	64	128	256	512	1024	2048
0,5	0	0	0	0,069	0,220	0,547	0,865
0,7	0	0,023	0,088	0,196	0,412	0,862	1,322
0,9	0,042	0,124	0,232	0,376	0,641	1,297	1,920
1,1	0,141	0,230	0,357	0,546	0,959	1,755	2,581
1,3	0,208	0,313	0,460	0,695	1,182	2,180	3,219

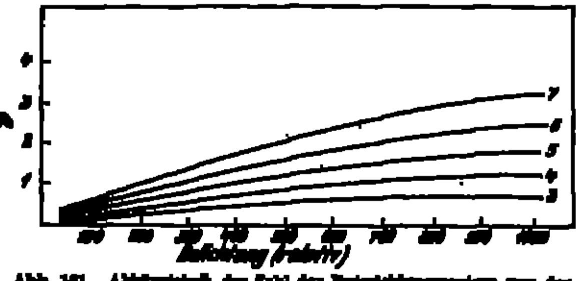


Abb. 161. Abhängigkeit der Zahl der Entwicklungszentren von der Belichtung bei Körnern verschiedener Korngrößenklassen einer mit CrO_3 behandelten Emulsion. (Zum Vergleich zu Abb. 157. — Die Belichtungen, entsprechend den Strichen 100, 200, 300 usw., verhalten sich zu denen der Abb. 157 wie 4:1.)

Kurve 3: 0,4—0,6 μ^2
Kurve 4: 0,6—0,8 μ^2
Kurve 5: 0,8—1,0 μ^2
Kurve 6: 1,0—1,2 μ^2
Kurve 7: 1,2—1,4 μ^2
(Sum-Graflex — s. Tab. 151.)

Mit Hilfe der Werte der Tabelle 150 ist es möglich, die Zahl der Entwicklungszentrenstellen nach der Gleichung (4) auf S. 231 zu ermitteln. Für einige Belichtungswerte und Korngrößenklassen der Tabelle 150 ist diese Berechnung in Tabelle 151 ausgeführt.

Abb. 161 stellt die Werte der Tabelle 151 in Kurvenform dar. Abb. 161 ist vergleichbar mit Abb. 157.

Für den Vergleich der Tabellen 150 und 147 ist es bequem, wenn die Ver-

Tabelle 152. Verhältnisse aus den Prozentzahlen der entwickelten Körner einer unbehandelten und einer mit CrO_3 behandelten Sum-Graflex-Emulsion. (Vgl. Tabellen 147 und 150.)

Korngrößenklasse (vgl. Tab. 147) μ^2	Verglichene Belichtungen (Sekunden) 16/128	32/256	64/512	128/1024	256/2048
0,11	—	∞	2,31	2,23	2,15
0,3	—	4,54	2,72	1,78	1,70
0,5	∞	2,42	2,57	1,78	1,47
0,7	2,06	1,95	2,02	1,49	1,26
0,9	1,35	1,62	1,66	1,27	1,13
1,1	1,29	1,54	1,39	1,15	1,07
1,3	1,33	1,47	1,30	1,10	1,04
1,5	1,41	1,41	1,22	1,06	1,03
1,7	1,42	1,28	1,17	1,06	1,03
1,9	1,45	1,30	1,30	1,14	1,01
2,1	1,42	1,26	1,11	1,04	1,00

Korngrößenklasse (vgl. Tab. 147) μ^2	Verglichene Belichtungen (Sekunden) 16/128	32/256	64/512	128/1024	256/2048
2,3	1,40	1,22	1,09	1,03	—
2,5	1,39	1,19	1,08	1,01	—
2,7	1,36	1,17	1,06	—	—
2,9	1,31	1,14	1,04	—	—
3,1	1,30	1,11	1,02	—	—
3,3	1,27	1,10	—	—	—
3,5	1,25	1,08	—	—	—
3,7	1,23	1,07	—	—	—
3,9	1,20	1,04	—	—	—
4,1	1,18	—	—	—	—

hältnisse aus den einzelnen Prozentzahlen gebildet werden. Solche Verhältniszahlen sind in Tabelle 152 zusammengestellt.

Die Abb. 162 und 163 zeigen einige Mikrophotogramme, welche die Wirkung der Chromsäure, wie sie in den Tabellen 150/152 zum Ausdruck kommt, illustrieren sollen.

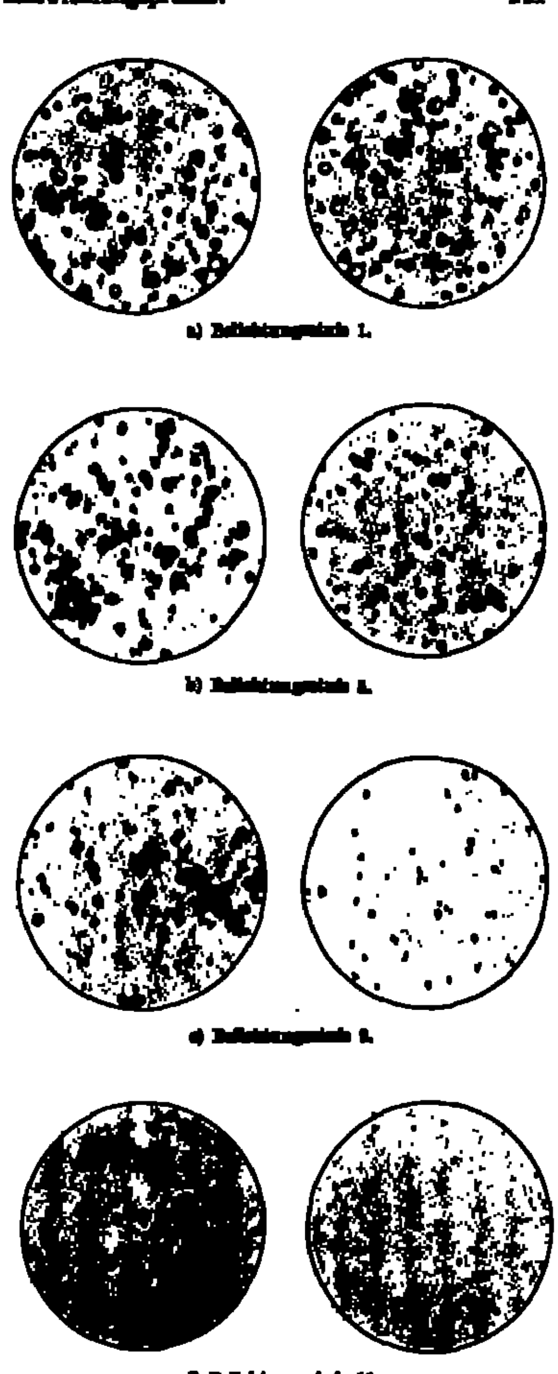
Aus den vorstehend mitgeteilten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die Chromsäure

1. die **Zahl der entwickelten Körner vermindert** (vgl. Tabellen 151 und Abb. 160 mit Tabelle 147 und Abb. 155),

2. die **Zahl der Entwicklungszentren je Korn vermindert** (vgl. Tabelle 150 und Abb. 161 mit Tabelle 147 und Abb. 157),

3. **bei geringen Belichtungen die kleineren Körner stärker beeinflußt als die großen. Diese selektive Wirkung auf die kleinen Körner gleicht sich mit zunehmender Belichtung mehr und mehr aus** (vgl. in Tabelle 152 die Konvergenz der Verhältniszahlen gegen den Wert 1).

Die **Wirkung der Chromsäure dürfte also durch eine Vernichtung der Entwicklungsansatzstellen an der Oberfläche der Körner zu erklären sein.** Bemerkenswert ist, daß sich bei kleinen Belichtungen die Einwirkung der Chromsäure bei den großen Körnern weniger bemerkbar macht als bei den kleinen Körnern. Es ist einleuchtend, daß sich diese Unterschiede mit steigender Belichtung ausgleichen. Als Parallele hierzu sei die starke



a) Belichtungsstufe 1.

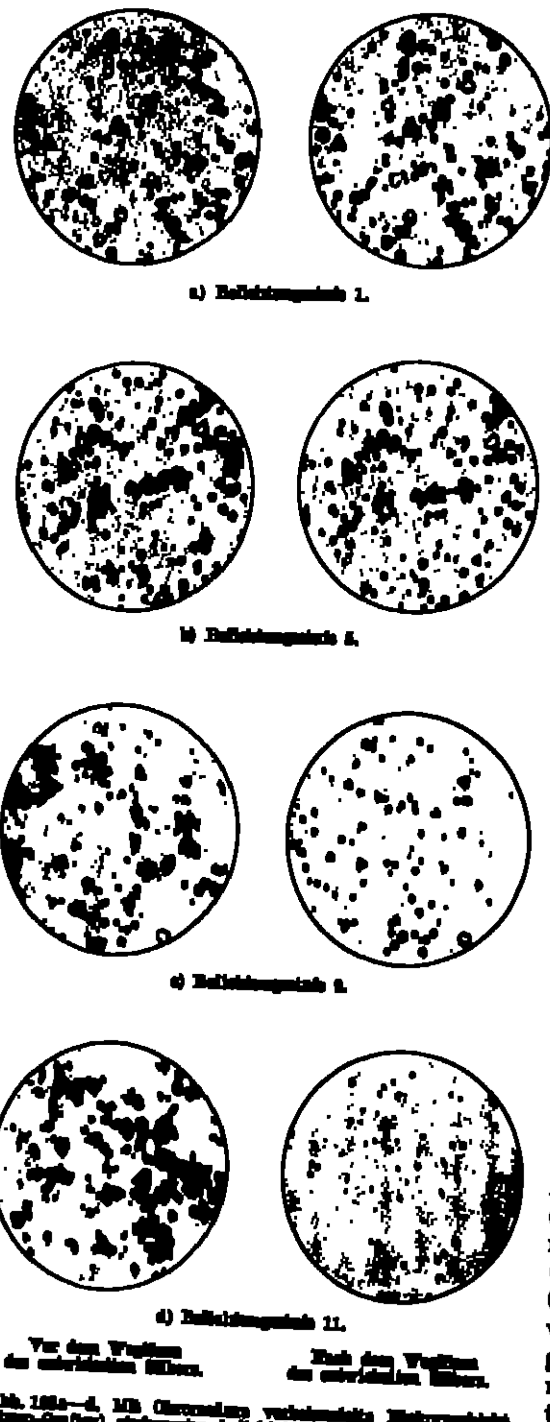
b) Belichtungsstufe [illegible]

c) Belichtungsstufe [illegible]

d) Belichtungsstufe 11.

Vor dem Weglösen des unbelichteten Silbers. — Nach dem Weglösen des unbelichteten Silbers.

Abb. 163a—d. [illegible] ([illegible]) stufenweise belichtet, entwickelt und das unbelichtete Silber weggelöst. ([illegible] Vergleich zu Abb. 158a—d.) Vgl. Tabelle 147.


a) Belichtungsstufe 1.

b) Belichtungsstufe 5.

c) Belichtungsstufe [illegible].

d) Belichtungsstufe 11.

Vor dem Weglösen des entwickelten Silbers. — Nach dem Weglösen des entwickelten Silbers.

Abb. [illegible] Mit Chromsäure vorbehandelte Einkornschicht ([illegible]) stufenweise belichtet, entwickelt und das entwickelte Silber weggelöst. (Zum Vergleich zu Abb. 162a—d.) Vgl. Tabelle 153.

Zunahme der Entwicklungszentren je Korn (Abb. 157/158 und 161) bei kleinen Belichtungen und die Erreichung eines Grenzwertes für hohe Belichtungen erwähnt.

Um einen sensitometrischen Überblick über die vorstehend behandelte Chromsäurewirkung zu haben, seien noch die Schwärzungskurven der besprochenen Fälle in Abb. 164 gegeben. Man erkennt, daß die Schwelle durch die Chromsäurebehandlung nach höheren Belichtungen verschoben ist, daß jedoch die Gradation (der γ-Wert) steiler geworden ist.

Über die Entwicklungskeime, die im Innern der Körner liegen, erhält man Aufschluß durch kombinierte Behandlung der Schicht mit KJ und CrO_3.

In Tabelle 153 sind die Schwellenwerte (in relativem Maß) bei verschiedenen Behandlungen der Schicht mit KJ und CrO_3 angegeben.

Die Ergebnisse der Tabelle 153 lassen sich folgendermaßen deuten: Die Chromsäure zerstört zum Teil die Entwicklungskeime an der Oberfläche der Körner. Daher findet ein Rückgang der Empfindlichkeit auf ca. $^1/_{20}$ statt. Ähnlich wirkt Jodkalium. Es wandelt das AgBr der Körner an der Oberfläche in schwer reduzierbares AgJ um, so daß ein starker Empfindlichkeitsrückgang auf $^1/_{100}$ eintritt. Geht der KJ-Behandlung eine CrO_3-Behandlung voraus, so wird — wie einleuchtet — der gleiche Effekt wie bei alleiniger KJ-Behandlung eintreten: In beiden Fällen werden die Oberflächenkeime zum Teil zerstört. In beiden Fällen

Tabelle 153. Relative Schwellenwerte von Einkornschichten bei verschiedenen Behandlungen der Schicht mit CrO_3 und KJ. Entwickler: Eisenoxalat.

	1	2	3	4	5
Behandlung der Schicht	Ohne Behandlung	0,5% CrO_3 + 0,5% H_2SO_4; darauf gewaschen in 1 proz. $NaHCO_3$, dann in 1 proz. HCl, schließlich gewässert, getrocknet, belichtet und entwickelt	0,5% KJ (15 Min.) gewässert, getrocknet, belichtet und entwickelt	CrO_3 + H_2SO_4, wie in 2, dann KJ, wie in 3; gewässert, getrocknet, belichtet und entwickelt	CrO_3 + H_2SO_4, wie in 2. KJ wie in 3. Dann wieder CrO_3 + H_2SO_4, wie in 2, gewässert, getrocknet und entwickelt
Relativer Schwellenwert	1	32	512	512	16384

wird auch durch mikroskopische Beobachtung der Entwicklung festgestellt, daß die Entwicklung vom Innern der Körner nach außen fortschreitet. Offenbar sind also durch die teilweise Umwandlung des AgBr der Körner in KJ unter der Oberfläche der Körner liegende Entwicklungskeime freigelegt worden, so daß die — allerdings stark verminderte — Entwicklung der Körner von Keimen, die im Innern der Körner bzw. dicht unter der Oberfläche der Körner liegen, ihren Ausgang nimmt.

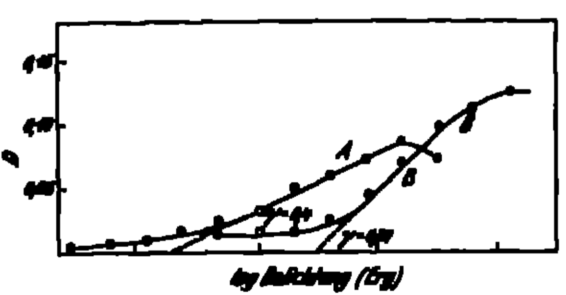


Abb. 184. Schwärzungskurven einer unbehandelten (A) und einer mit CrO_3 behandelten (B) Einkornschicht.

Folgt auf die CrO_3-KJ-Behandlung eine nochmalige CrO_3-Behandlung, so werden auch die vom KJ freigelegten Keime vernichtet. Infolgedessen tritt der sehr starke Empfindlichkeitsrückgang auf 1/[illegible] des ursprünglichen Wertes auf. Daß überhaupt noch eine Entwicklung eintritt, deutet darauf hin, daß bei genügend starker Belichtung auch ohne die von der CrO_3 zerstörten Keime Entwicklung eintreten kann.

Sheppard (*14*, 274) und Mees fanden bei einer systematischen Untersuchung von Metallsalzen auf ihre Desensibilisationswirkung, daß auch

Cupri-, Ferri-, Merkuri- und Uranoxydsalze

die Schichten stark desensibilisieren.

Negative Resultate wurden erhalten mit:

Pb-, Ni-, Cr-, Mo-, W-, Fe"-, Co-, Ag-, Zn-, Mn-, Mg-, Ba-, Th-Salzen.

Stannosalze reduzieren das Bromsilber völlig ($SnCl_2$ daher kein Entwickler!). Platinchlorid sowie Goldchlorid im Entwickler bewirken starken Schleier bzw. totale Reduktion.

Die Wirksamkeit einiger Metallionen wurde wie folgt gefunden:

Schichten wurden in m/10 Lösungen der Metallsalze gebadet, gewaschen, belichtet und entwickelt:

Cu"	Ni"	Fe'''	Hg"	
3,5	4,4	60	> 100	mal unempfindlicher als unbehandelt.

Näher untersucht wurde der Mechanismus der Desensibilisation mit $CuSO_4$. Die Versuche sind nicht als eindeutig zu bezeichnen. Es hat den Anschein,

als ob das $CuSO_4$ während der Belichtung in Wirkung tritt, indem es die primäre Photolyse des AgBr rückgängig macht. Allgemeinere Schlüsse auf die Wechselwirkung zwischen latentem Bild und Entwicklung wie bei der CrO_3 lassen die Versuche nicht zu.

Theorien über die Natur des Entwicklungsvorganges.

88. Die Übersättigungstheorie von Ostwald-Abegg. Eine allgemeine Vorstellung über den Entwicklungsvorgang ist zuerst von Wilhelm Ostwald (*1*, 1078) und im Zusammenhang mit der Silberkeimtheorie des latenten Bildes von Abegg (*1*) gegeben worden. Sie besagt folgendes:

Bei dem Eindringen der Entwicklerlösung in die Bromsilbergelatineschicht geht Bromsilber in Lösung. Dieses gelöste Bromsilber wird vom Entwickler sofort reduziert und, es entsteht eine Lösung von elementarem Silber, die bei der geringen Löslichkeit des Silbers bald übersättigt ist. Wie bei anderen übersättigten Lösungen wird eine Abscheidung dort stattfinden, wo Kristallisationskeime vorhanden sind. Solche Keime sind aber in Gestalt der Keime des latenten Bildes an den belichteten Körnern vorhanden, so daß an diesen die Abscheidung des Silbers einsetzt. Physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren, sowie die chemische Entwicklung würden hierdurch erklärt.

Die geschilderte Theorie wird durch die folgenden zwei prinzipiellen Annahmen charakterisiert:

1. Der Reduktionsvorgang des AgBr zu Ag geht in der ganzen Schicht — sowohl an den belichteten als auch an den unbelichteten Stellen — gleichmäßig schnell vor sich.

2. Der Reduktionsvorgang findet n u r in einer Phase, der flüssigen Phase, statt.

Diese Übersättigungstheorie von Ostwald-Abegg wurde um so mehr allgemein angenommen, als sie die Frage nach der Substanz des latenten Bildes gewissermaßen ausschaltet. Wie Schaum (*1*) zuerst zeigte, ist sie sowohl bei Annahme von metallischem Silber als auch bei Annahme von Subhaloid anwendbar. Im letzteren Falle ist nur anzunehmen, daß das Subhaloid als instabile Substanz vom Entwickler sofort zu Silber reduziert wird.

Nach dieser Anschauung stellt sich der Entwicklungsvorgang als Fall der allgemein bekannten Klasse der Auflösungsvorgänge in übersättigten Lösungen dar. Nach Ostwald reiht sich daher der Entwicklungsvorgang in die 1. Klasse der verschiedenen Arten der Katalyse ein.

Wird die Richtigkeit bzw. der Wert dieser einfachen und daher sehr brauchbar scheinenden Theorie an ihren Fähigkeiten gemessen, die beobachteten Tatsachen über das Wesen des Entwicklungsvorganges zu deuten, so ergeben sich jedoch fast kaum positive Resultate.

Zunächst hat Volmer (*2*) auf eine Schwierigkeit aufmerksam gemacht, die bei Annahme der Theorie auftritt:

Die Zeit der Ausentwicklung, d. h. der völligen Durchreduktion der Bromsilberkörner zu metallischem Ag, kann (wenigstens für einigermaßen kräftig belichtete Körner) zu 10 Minuten bei einem rapid wirkenden, alkalischen Entwickler angenommen werden. Nun soll der Theorie entsprechend der Reduktionsvorgang bei unbelichteten Körnern ebenso schnell stattfinden, wie an den belichteten Körnern. Das unbelichtete Bromsilberkorn sollte also verschwunden, das Silber in der übersättigten Lösung vorhanden sein. Tatsächlich bleibt jedoch das unbelichtete Bromsilberkorn während der ganzen Entwicklung völlig unverändert.

Dieser Widerspruch kann durch Einbeziehung des Befundes, daß der Entwicklungsvorgang ein umkehrbarer Prozeß ist, vermieden werden. Allerdings ist dieser Beweis der umkehrbaren Reaktion streng nur in dem einen Fall des Eisenoxalatentwicklers erbracht worden, während er für sämtliche organischen, in alkalischer Lösung arbeitenden Entwickler nur als sehr unsicher gelten kann, wie in Kapitel II, C, b, β, Nr. 67/68, S. 204ff., erwähnt ist.

Bei Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes ergibt sich die Vorstellung, daß der Reduktionsvorgang zum Stillstand kommt, sobald eine gewisse Konzentration des reduzierten Silbers in der Lösung erreicht ist. Eine Durchrechnung (s. M. Volmer [2]), die mit Hilfe der Zahlen der Tabelle 120 auf S. 205 für den Fall des Eisenoxalatentwicklers möglich ist, zeigt jedoch, daß auch hierdurch durchaus nicht alles leicht verständlich und einleuchtend wird.

Für die Gleichgewichtsbedingung beim Entwickeln mit Ferrooxalat gilt:

$$K = \frac{[Fe(C_2O_4)'']}{[Br']\cdot[Fe(C_2O_4)']} \quad \text{(vgl. S. 204).}$$

Mit den Werten eines Versuches der Tabelle 120 ergibt sich für K:

$$K = \frac{36\cdot10^{-4}\cdot25}{18\cdot10^{-4}\cdot1{,}01\cdot10^{-3}} = 650\,.$$

Bei diesen Versuchsbedingungen muß also sein:

$$\frac{[Fe(C_2O_4)']}{[Fe(C_2O_4)'']} = \frac{1800}{36} = \frac{50}{1}\,.$$

Die Sättigungskonzentration des Ag ist als Konstante mit in K enthalten. Um sie zu erhalten, kann geschrieben werden:

$$\frac{[Fe(C_2O_4)'']}{[Fe(C_2O_4)']\cdot[Br']\cdot[Ag]_s} = K' = \frac{1}{50\cdot1{,}01\cdot10^{-3}\,[Ag]_s},$$

wenn $[Ag]_s$ die Sättigungskonzentration des reduzierten Silbers in der Lösung ist.

Ist dagegen, wie es der Praxis nahekommen dürfte,

$$\frac{[Fe(C_2O_4)'']}{[Fe(C_2O_4)']} = 10 \text{ und } [KBr] = 2{,}5\cdot10^{-4},$$

(man entwickelt in der Praxis ohne KBr-Zusatz, so daß nur das bei der Reduktion gebildete Br′ in Rechnung zu setzen ist), so ergibt sich für K':

$$K' = \frac{10}{2{,}5\cdot10^{-4}\cdot[Ag]_0} = \frac{4\cdot10^4}{[Ag]_0}\,.$$

oder:

$$\frac{4\cdot10^4}{[Ag]_0} = \frac{1}{50\cdot10^{-3}\,[Ag]_s},$$

$$[Ag]_0 = 2000\cdot[Ag]_s,$$

d. h. die Lösung muß 2000mal übersättigt sein, damit die Reduktion an den unentwickelten Körnern zum Stillstand kommt.

Eine solche Übersättigung ist sehr unwahrscheinlich, wenn auch gerade Volmer (3, 561) in letzter Zeit bei seinen Arbeiten auf anderen Gebieten gefunden hat, daß tatsächlich derartige Übersättigungen in gewissen Fällen praktisch vorkommen können.

Auch die Erscheinung der Liesegangschen Ringe (s. R. E. Liesegang [3]), die als Stütze (Mohrs [1] und Pierce sowie Sheppard [14, 228] und Mees) für die Ostwald-Abeggsche Theorie angesehen wurde, dürfte noch nicht so weit geklärt sein, um sichere Schlüsse aus ihr ziehen zu können (s. Bechhold [1]).

Eine weitere Schwierigkeit für die Theorie liegt in der Tatsache, daß sowohl belichtetes als auch unbelichtetes, gefälltes, bindemittelfreies AgBr von jedem Entwickler praktisch gleichmäßig schnell reduziert wird (s. LUTHER [1], SCHAUM [7] und BRAUN sowie SHEPPARD [14, 235] und MEES). Auch die Bromsilbergelatineschichten werden durch die alkalischen Rapidentwickler bei genügend langer Entwicklungsdauer in unbelichtetem Zustand völlig geschwärzt (vgl. z. B. S. 83, Tabelle 61). Der Schleier ist der sich mehr oder minder bereits bei der normalen Entwicklung störend bemerkbar machende Beginn der Reduktion des unbelichteten AgBr. Der Theorie entsprechend sollte sich in allen diesen Fällen ein Gleichgewicht einstellen, so daß eine Reduktion des unbelichteten Bromsilbers unterbleiben müßte.

Auch die Frage nach der Eignung eines Reduktionsmittels als Entwicklersubstanz wird durch die Theorie nicht gefördert. Es bleibt völlig unverständlich, warum z. B. Zinnchlorür kein Entwickler ist (s. SEWEWETZ [1, 18]), sondern die Schichten völlig verschleiert.

Schließlich ist die Theorie auch nicht imstande, die photographische Umkehr, die Solarisation, zu erklären. Es ist durchaus nicht einzusehen, warum die größeren Keime des sehr stark belichteten Bromsilbers weniger als Kristallisationskeime wirken sollen als die kleineren Keime des schwächer belichteten Bromsilbers. Besonders auffallend erscheint dies bei der Solarisation bei physikalischer Entwicklung, wo doch tatsächlich die Verhältnisse denen einer übersättigten Lösung mit Kristallisationskeimen völlig entsprechen. Daß in solarisiert belichteten Schichten tatsächlich mehr photolytisch gebildetes Silber vorhanden ist als in normal belichteten, zeigt die Tabelle 165, S. 266.

Wird die OSTWALD-ABEGGsche Theorie akzeptiert, so sind infolgedessen neue Annahmen zur Erklärung der Solarisation und der Umkehrerscheinungen notwendig (vgl. Nr. 85, S. 276).

Verschiedene Erscheinungen, wie z. B. das Erreichen eines Grenzwertes bei der Verzögerung der Entwicklungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Bromkalium zum Entwickler (vgl. S. 18), deuten darauf hin, daß nicht, wie die OSTWALD-ABEGGsche Theorie annimmt, der Entwicklungsprozeß sich vollständig in Lösung abspielt, sondern daß die Grenzfläche dabei eine Rolle spielt.

83. Der Entwicklungsprozeß als heterogene, katalytisch beschleunigte Grenzflächenreaktion. Eine Vorstellung, welche die Vorgänge bei der Entwicklung auf andere Weise als die vorstehend beschriebene OSTWALD-ABEGGsche Theorie zu erklären versucht und infolge ihrer umfangreichen Anwendungsmöglichkeit Bedeutung erlangt hat, ist die erst in neuerer Zeit aufgestellte Theorie der heterogenen, katalytisch beschleunigten Grenzflächenreaktion[1]. Sie stellt den Entwicklungsprozeß folgendermaßen dar:

Eine Reduktion des Bromsilbers zu Silber tritt in jedem Fall ein. In einer belichteten Bromsilberschicht vollzieht sich jedoch die Reduktion an den belichteten Körnern schneller als an den unbelichteten. Die Beschleunigung der Reduktion wird durch katalytische Wirkung der Keime des latenten Bildes hervorgerufen. Die katalytische Wirkung der Keime des latenten Bildes wird — wie es allgemein dem Wesen der Katalyse als einer Auswirkung der Oberfläche der katalysierenden Substanz entspricht — abhängig von der Keimgröße, d. h. von der Oberfläche der Keimsubstanz, angenommen.

In dieser Theorie steckt implicite die Vorstellung, daß die photolytisch gebildeten Ag-Atome des latenten Bildes an bevorzugten Stellen (den Reifkeimen) koagulieren können. Sie steht somit auch auf dem Boden der Vor-

[1] Vgl. auch die Fußnote auf S. 147.

stellungen über das latente Bild, wie sie sich aus den neueren Forschungen ergaben. (Über den Aufbau des latenten Bildes vgl. II, B, b; insbesondere II, B, b, γ [S. 139] und δ [S. 146].)

Im Gegensatz zur OSTWALD-ABEGGschen Theorie sind also hier die Grundprinzipien:

1. Der Reduktionsvorgang geht in der AgBr-Gelatineschicht nicht gleichmäßig vor sich: er verläuft an den belichteten Körnern schneller als an den unbelichteten.

2. Der Reduktionsvorgang spielt sich nicht nur in einer Phase (der flüssigen Phase) ab, sondern er ist eine heterogene Grenzflächenreaktion. — Seine Geschwindigkeit an den belichteten Körnern wird primär durch die katalytische Wirkung fester Keime bestimmt. Darüber hinaus allerdings sind nur die Verhältnisse in der Lösung für die Geschwindigkeit maßgebend, wie die weitgehende Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Dynamik des Entwicklungsvorganges (vgl. hierüber II, C, b, β, Nr. 77, S. 227) zeigt.

Bevor die Deutungen der Beobachtungen über den Entwicklungsprozeß, die sich aus dieser Theorie ergaben, besprochen werden, sollen die experimentellen Grundlagen der Theorie zusammengestellt werden.

Zunächst hat VOLMER (2, 197), welcher diese Theorie zuerst andeutete, folgende Versuche zur Stützung seiner Vorstellung ausgeführt:

Der Entwicklungsvorgang besteht in einer Reduktion in bezug auf das AgBr und einer Oxydation in bezug auf den Entwickler. Er kann also auch — entsprechend der Theorie — als eine katalytisch beschleunigte Oxydation der Entwicklersubstanz aufgefaßt werden. Es müßte daher — falls die Theorie richtig ist — möglich sein, die Oxydation des Entwicklers durch fein verteiltes Silber zu katalysieren. Derartige Versuche sind leicht auszuführen, da man in der Dunkelfärbung der Entwicklerlösungen ein einfaches Maß für die Oxydation des Entwicklers hat.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: ca. 0,02 g der Entwicklersubstanz wurden in 10 ccm n-Na_2CO_3 gelöst, die Lösung auf zwei Reagenzgläser gleichmäßig verteilt und der einen Hälfte 0,5 g Silber, welches durch Reduktion von gesättigter Ag_2O-Lösung mittels Formaldehyd gewonnen war, zugesetzt. Darauf wurde durch die Flüssigkeit ein konstanter Luftstrom geblasen und die Zahl der Sekunden notiert, die in beiden Fällen zur gleichen Färbung führten. Die Tabelle 154 enthält die Versuchsergebnisse für eine Reihe der gebräuchlichsten Entwicklersubstanzen:

Tabelle 154. Katalytische Beschleunigung der Oxydation von Entwicklerlösungen durch fein verteiltes Silber (vgl. auch Text).

Entwicklersubstanz . . .	Brenzkatechin Sek.	Metol Sek.	Hydrochinon Sek.	Glycin Sek.	Rodinal Sek.	Amidol (ohne Alkali) Sek.	Eikonogen Sek.
Oxydationszeiten mit Silber	60	30	40	30	20	30	30
Oxydationszeiten ohne Silber	160	60	100	90	120	140	60

Wie ersichtlich, tritt in allen Fällen sehr deutlich die erwartete Katalyse auf, so daß hierdurch die Entwicklungstheorie eine Stütze erhält.

Um sicher zu sein, daß die Wirkung des Silbers auch tatsächlich spezifisch katalytisch ist, wurden an Stelle des Silbers auch Sand, Bimssteinpulver, Glaspulver und Bariumsulfat zugesetzt. In diesen Fällen zeigte sich keine Beschleunigung. Dagegen wirkten wieder Gold und Platin.

Den weiteren Ausbau der Theorie, insbesondere die Annahme der Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von dem Verteilungszustand der Keimsubstanz, begründeten die Versuche von SCHWARZ (*1*).

Wie VOLMER, so hat auch SCHWARZ das komplizierte System der Bromsilbergelatine weitgehend ausgeschaltet, um möglichst eindeutige Versuchsbedingungen zu haben. Die Versuche wurden nur in Lösung, also im Gegensatz zur Entwicklung der Bromsilbergelatineschichten in einer Phase vorgenommen. Sie hatten zum Ziel, die Schwärzungskurve der Bromsilbergelatineschichten in Lösung nachzuahmen.

Wenn kolloidales Silber in einer geeigneten Lösung suspendiert wird und dann dazu ein passender, physikalischer Entwickler gegeben wird, so sollte der Theorie entsprechend an dem kolloidalen Silber eine Silberabscheidung erfolgen, und zwar sollte die abgeschiedene Silbermenge abhängig sein von

1. der Zahl der kolloidalen Silberkeime,
2. der Größe, d. h. der aktiven Oberfläche der Silberkeime.

Die einzelnen Komponenten des Reaktions-Systems waren:

1. kolloidales Silber — entsprechend den Keimen des latenten Bildes,
2. Silbernitrat des physikalischen Entwicklers — entsprechend dem AgBr der AgBr-Gelatineschicht,
3. die Entwicklersubstanz des physikalischen Entwicklers — entsprechend dem Entwickler bei der gewöhnlichen chemischen Entwicklung.

Das kolloidale Silber wurde aus einer gesättigten Silberoxydlösung (Löslichkeit $2{,}16 \cdot 10^{-4}$ Mol/*l* bei 18° C) durch Reduktion mit einem Metol-Hydrochinon-Entwickler hergestellt. Je nach Art der Reduktion konnten Silbersole verschiedener Farbe und daher verschiedenen Dispersitätsgrades erhalten werden. (1 ccm Sol enthielt stets $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ g Ag).

Der physikalische Entwickler war nach folgender Vorschrift angesetzt:

I. 10 g $AgNO_3$, 100 ccm Wasser

II. 1 g Metol, 1 g NaOH, 10 g Na_2SO_3 } in 100 ccm Wasser.

Das entwickelte bzw. reduzierte Silber wurde durch Photometrieren der ursprünglich klaren Lösungen bestimmt. Die Schwärzungen können in erster Annäherung proportional den entwickelten Silbermengen gesetzt werden.

Eine erste Versuchsreihe zeigt die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Zahl gleichartiger Silberteilchen. In jedes von sechs Bechergläsern wurde eingefüllt:

2 ccm der Lösung I } des oben angegebenen physikalischen Entwicklers.
15 „ „ „ II }
12 „ „ Na_2SO_3-Lösung, gesättigt
25 „ „ NH_4CNS-Lösung (30 g NH_4CNS in 150 ccm Wasser)

und außerdem eine von Glas zu Glas steigende Menge kolloidales Silber (Farbe grünlich). Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 155 und Abb. 105 enthalten.

Tabelle 155. Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit in einem physikalischen Entwickler von der Menge bzw. Zahl zugesetzter kolloidaler Silberteilchen (Dispersität des zugesetzten Ag-Sols konstant).

Beobachtungszeit Minuten	Dichten (einschließlich Schleier)					
	ohne Ag-Keime	0,5 ccm Ag-Sol $2{,}35 \cdot 10^{-6}$ g Ag	1,0 ccm Ag-Sol $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ g Ag	2,0 ccm Ag-Sol $9{,}4 \cdot 10^{-6}$ g Ag	4,0 ccm Ag-Sol $18{,}8 \cdot 10^{-6}$ g Ag	8,0 ccm Ag-Sol $37{,}6 \cdot 10^{-6}$ g Ag
20	0,20	0,12	0,20	0,42	0,98	1,44
100	0,20 (Schleier)	0,20	0,34	0,62	1,34	1,95

Abb. 165 zeigt, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit proportional mit der Menge der Keimsubstanz bzw. mit der Zahl der Keime wächst.

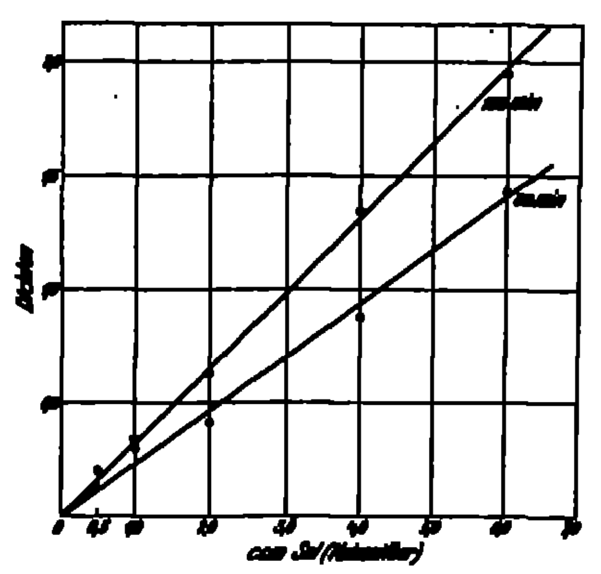


Abb. 165. Abhängigkeit der reduzierten Ag-Menge in einem physikalischen Entwickler von der Menge eines zugesetzten Silbersols. — Beobachtungszeiten 60 und 150 Minuten (vgl. Tab. 155).

Zwei weitere Versuchsreihen ergaben die Abhängigkeit von der Größe der Keime. Es wurde im Prinzip wie oben verfahren. Eine Versuchsreihe wurde mit steigenden Mengen violetten Silbersols ausgeführt, die andere mit steigenden Mengen eines höher dispersen blauen Sols.

Tabelle 156 und Abb. 166 enthalten die Versuchsdaten.

Wie ersichtlich, erfolgt die Silberabscheidung in beiden Fällen, entsprechend den Ergebnissen der Tabelle 155 bzw. Abb. 165, proportional der Zahl der Keime bzw. der Menge der Keimsubstanz. Da jedoch die Keimzahl (bei gleicher Menge die Keimsubstanz!) in dem höher dispersen Sol größer als im weniger dispersen Sol ist, so ist das blaue Silbersol wirksamer als das violette.

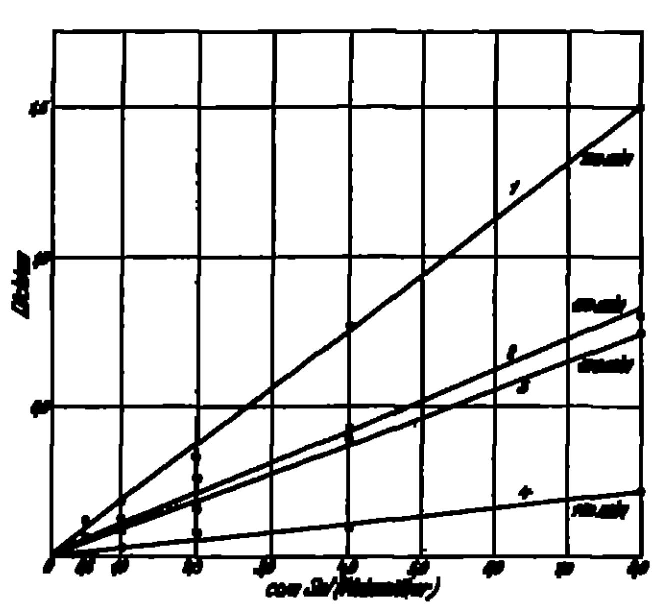


Abb. 166. Abhängigkeit der reduzierten Silbermenge in einem physikalischen Entwickler von der Menge und der Dispersität eines zugesetzten Silbersols. (Vgl. Tabelle 156.) Beobachtungszeiten: 110 und 150 Min.
Kurve 1 und 2: blaues, hochdisperses Sol.
Kurve 3 und 4: violettes, weniger disperses Sol.

In einer dritten Versuchsreihe ist schließlich versucht worden, die Keimzusätze derartig auszuführen, daß Verhältnisse, wie sie bei einer stufenweise belichteten Bromsilbergelatineschicht vorliegen dürften, resultieren (vgl. auch die Zusammenfassung über den Aufbau des latenten Bildes S. 146). Dementsprechend wurden in eine Reihe von Bechergläsern von Glas zu Glas

1. steigend größere Mengen Keimsubstanz, entsprechend steigender Belichtung,

Tabelle 156. Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit in einem physikalischen Entwickler von der Menge bzw. Zahl zugesetzter, verschieden disperser, kolloidaler Silberteilchen.

Beobachtungszeit Minuten	Dichten (abzüglich Schleier)					
	Ohne Ag-Keime	0,5 ccm Ag-Sol	1,0 ccm Ag-Sol	2,0 ccm Ag-Sol	4,0 ccm Ag-Sol	8,0 ccm Ag-Sol
			Violettes Silber			
110	0,31	0,00	0,03	0,08	0,10	0,22
150	0,40	0,05	0,09	0,16	0,40	0,75
			Blaues Silber (hochdispers)			
110	0,31	0,06	0,12	0,28	0,44	0,88
150	0,40 (Schleier)	0,12	0,18	0,34	0,78	1,50

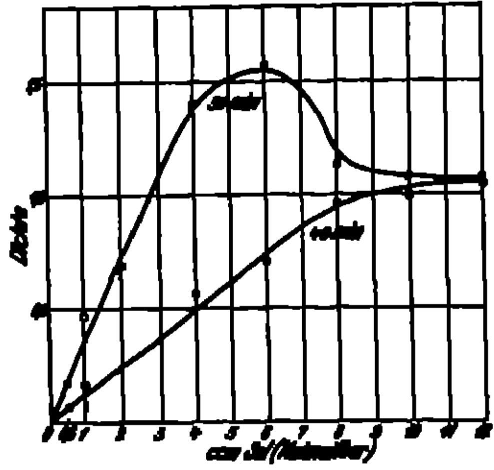


Abb. 167. Abhängigkeit der reduzierten Silbermenge in einem physikalischen Entwickler von der Menge eines zugesetzten Silbersols, bei zunächst gleicher, dann abnehmender Dispersität des Silbersols. — Beobachtungszeiten: 40 und 85 Minuten. (Vgl. Tabelle 157.)

2. steigend gröber disperse Keime, entsprechend der durch Koagulation bei steigender Belichtung gröber werdenden Keime des latenten Bildes, eingeführt. Während anfänglich nur hochdisperses, gelbes Keimsilber zur Verwendung kam, enthielten die folgenden Bechergläser — entsprechend den mittleren Belichtungen — ein Gemisch aus hochdispersem, gelbem und sehr grob dispersem grauem Silber, bis schließlich das letzte Glas entsprechend einer sehr starken Belichtung nur graues Keimsilber enthielt.

Tabelle 157 und Abb. 167 geben die Versuchszahlen wieder.

Der Verlauf der Kurven in Abb. 107 entspricht völlig denen normaler Schwärzungskurven bei

Tabelle 157. Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit in einem physikalischen Entwickler von der Menge bzw. Zahl und Größe zugesetzter kolloidaler Silberkeime.

Gesamte Ag-Keimmenge		Verhältnis Keimmenge von hochdispersem, gelbem Ag / Keimmenge von grobdispersem, grauem Ag				Dichte nach [illegible]	
ccm Sol	g Ag	gelb		grau		in 40 Min.	in 85 Min.
		ccm Sol	g Ag	ccm Sol	g Ag		
0	0	0	0	0	0	0	0,17 } Schleier
0	0	0	0	0	0	0	0,22 } 0,20 i. M.
0,5	$2,35 \cdot 10^{-6}$	0,5	$2,35 \cdot 10^{-6}$	0	0	0,07	0,19
1,0	$4,7 \cdot 10^{-6}$	1,0	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0	0	0,16	0,46
2,0	$9,4 \cdot 10^{-6}$	2,0	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0	0	0,24	0,70
4,0	$18,8 \cdot 10^{-6}$	4,0	$18,8 \cdot 10^{-6}$	0	0	0,56	1,38
6,0	$28,2 \cdot 10^{-6}$	6,0	$28,2 \cdot 10^{-6}$	0	0	0,72	1,56
8,0	$37,6 \cdot 10^{-6}$	4,0	$18,8 \cdot 10^{-6}$	4,0	$18,8 \cdot 10^{-6}$	0,96	1,14
10,0	$47,0 \cdot 10^{-6}$	2,0	$9,4 \cdot 10^{-6}$	8,0	$37,6 \cdot 10^{-6}$	1,00	1,06
12,0	$56,4 \cdot 10^{-6}$	0,0	0	12,0	$56,4 \cdot 10^{-6}$	1,06	1,07

verschiedenen Entwicklungszeiten, sofern man den unteren Teil, entsprechend den geringen Belichtungen, wegläßt. Es ist hier der mittlere, geradlinige Teil der Schwärzungskurve mit der Umkehr (Solarisation) erhalten worden. Bemerkenswert ist, daß auch hier der an Emulsionsschichten beobachtete Einfluß der Entwicklungsdauer auf die Entstehung der Solarisation auftritt, indem sich die „Umkehr" (d. h. der Umschlag des negativen Bildes in ein positives) erst bei längerer Entwicklungsdauer ausbildet, während zuerst nur ein ansteigender Verlauf der *S*-Kurve (d. h. ein negatives Bild) erhalten wird (vgl. S. 272). Die Theorie wird also bestätigt, indem trotz größerer Keimsilbermenge die Reduktion (Entwicklung) langsamer erfolgt, als bei geringerer Keimsilbermenge, aber auch geringerer Keimgröße.

In neuester Zeit sind Versuche von Arens (8) und Eggert begonnen worden, welche zum Ziel haben, gewissermaßen die Versuche von Schaffers auf die Gelatineschicht zu übertragen. Im Prinzip wird also bei den Versuchen wie bei Schaffers verfahren, nur daß die Silberkeime in Gelatineschichten entwickelt werden. Diese Versuchsbedingungen kommen natürlich denen bei der Entwicklung von Bromsilbergelatineschichten noch näher als die von Schaffers.

Zunächst wird wieder — analog zu Schaffers — die Wirkung verschiedener Mengen aber gleich großer Silberkeime untersucht. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit sowohl von der Menge des Keimsilbers als auch von seiner Dispersität ermittelt.

Zur Herstellung der Keime gleicher Dispersität für die erste Versuchsreihe wurde in eine Lösung von

40 g NaOH
40 g Dextrin
2000 ccm H_2O

portionsweise eine Lösung von 28 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser eingetragen, und das nach völliger Reduktion des $AgNO_3$ (ca. 1 Stunde) gebildete Sol mit Alkohol ausgefällt und durch Wiederaufnehmen mit Wasser gereinigt. Das erhaltene Sol wurde mit verschiedenen Mengen Gelatinelösung verdünnt, und die erhaltene Lösung (stets 7proz. an Gelatine) auf Glasplatten gegossen. Die fertigen keimhaltigen Gelatineschichten waren vollkommen durchsichtig, und nur die am stärksten silberhaltigen waren schwach gefärbt.

Als physikalischer Entwickler diente der auf S. 203 angegebene, mit Silbernitrat und p-Phenylendiamin. Das entwickelte Silber wurde durch Titration nach Volhard bestimmt.

In Tabelle 159 und Abb. 168 sind die Versuchsdaten der ersten Reihe wiedergegeben.

Abb. 168. Abhängigkeit der Entwicklung von Silberkeimen (in Gelatineschichten, physikalische Entwicklung) von der Konzentration der Keime gleicher Größe. (Keimgröße = 6 · 10⁻⁴ cm.) — Numerische Darstellung. (Vgl. Tabelle 159.)

Übereinstimmend mit den Befunden von Schaffers wird also auch hier eine (bei kleinen Entwicklungszeiten; 2 Stunden) der Keimmenge ungefähr proportionale Entwicklungsgeschwindigkeit festgestellt. Bei großen Entwicklungszeiten bleibt die entwickelte Silbermenge bei großen Keimkonzentrationen relativ zu der Menge bei kleinen Entwicklungszeiten zurück. Arens und Eggert

Tabelle 158. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit eines physikalischen Entwicklers von der in der Gelatineschicht befindlichen Keimsilbermenge (Dispersität konstant).

Keimgehalt g Ag/ccm	Entwickeltes Ag (g/qcm)		Wachstumsfaktor	
	nach 2 Stunden	nach 8 Stunden	nach 2 Stunden	nach 8 Stunden
0 (Gelatineschicht)	$0{,}005 \cdot 10^{-3}$	$0{,}05 \cdot 10^{-3}$	(Schleier. — Bei den folgenden Werten bereits abgezogen)	
$2{,}28 \cdot 10^{-9}$	$0{,}02 \cdot 10^{-3}$	$0{,}28 \cdot 10^{-3}$	$11{,}0 \cdot 10^{3}$	$101{,}0 \cdot 10^{3}$
$8{,}85 \cdot 10^{-9}$	$0{,}045 \cdot 10^{-3}$	$0{,}43 \cdot 10^{-3}$	$5{,}1 \cdot 10^{3}$	$49{,}0 \cdot 10^{3}$
$42{,}60 \cdot 10^{-9}$	$0{,}16 \cdot 10^{-3}$	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{3}$	$26{,}0 \cdot 10^{3}$
$109{,}00 \cdot 10^{-9}$	$0{,}31 \cdot 10^{-3}$	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{3}$	$19{,}0 \cdot 10^{3}$
$434{,}00 \cdot 10^{-9}$	—	$1{,}90 \cdot 10^{-3}$	—	$4{,}5 \cdot 10^{3}$

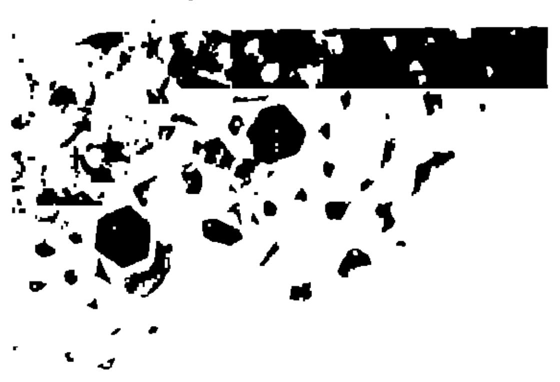


Abb. 169. Kristalline Silberteilchen nach 14tägigem Wachstum. Vergrößerung 1400fach lin. Aufnahme bei auffallendem Licht.

deuten diese Erscheinung durch gegenseitige räumliche Behinderung des Wachstums der Keime.

Die Form solcher physikalisch entwickelter Teilchen zeigt Abb. 169; sie stimmt im wesentlichen mit der chemisch entwickelter Teilchen überein, wie aus dem Vergleich zwischen Abb. 169 und 150 zu ersehen ist.

Zur Herstellung verschieden großer Keime wurde folgendermaßen verfahren:

Es werden gemischt:

7 ccm 10proz. Dextrinlösung 5 ccm 10proz. Silbernitratlösung
3 ccm 10proz. NaOH 20 ccm Wasser

Nach 15 Minuten wird die Lösung auf 1000 ccm aufgefüllt. Dieses Keimsol wurde darauf in verschiedenen Mengen mit je 400 ccm der Lösung:

400 ccm Gelatinelösung 10proz.
1600 „ Wasser
80 „ $AgNO_3$ 10proz.

und mit je 25 ccm Hydrochinon 10proz., alkoholisch versetzt, wie folgt:

ccm Keimsol	0	2	5	10	20	50	75	+ je 400 ccm obige Lösung.
ccm Wasser	100	98	95	90	80	50	25	

Nach dieser Methode werden Keime verschiedenster Größe erhalten. Die Zahl der Keime je Kubikzentimeter wurde ultramikroskopisch bestimmt. Die Größe der Teilchen ergab sich aus g Ag · cm^{-3}/Zahl Keime cm^{-3}, wobei angenommen wurde, daß das Silber vollständig reduziert wird.

Im übrigen wurde bei der Herstellung der Gelatineschichten, der Bestimmung des entwickelten Silbers und bei der Verwendung des physikalischen Entwicklers wie bei der ersten Versuchsreihe (s. oben) verfahren.

Tabelle 159 und Abb. 170 geben die Versuchsergebnisse wieder.

Die Werte der Tabelle 159 sind aus den Daten der Abb. 170 berechnet.

Aus den Kurven der Abb. 170 ist zunächst ersichtlich, daß bei gleicher Gesamtkeimmasse eine größere Zahl kleinerer Keime wirksamer ist als eine kleinere Zahl größerer Keime. (In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von

SCHEFFERS, vgl. Abb. 165 und 166.) Darüber hinaus aber lassen die Zahlen der Tabelle erkennen, daß, auf den einzelnen Keim bezogen, die entwickelte Ag-Menge praktisch konstant ist. Dieser Befund bedeutet, daß eine große Keimmasse geringere katalytische Wirkung haben kann als eine kleinere; oder daß gleiche Oberflächen eines kleinen und großen Keims verschieden wirksam sein können, und zwar ist die Oberfläche des kleinen Keims wirksamer als die des großen Keims (vgl. Spalte 3, Tabelle 159).

Tabelle 159. Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit eines physikalischen Entwicklers von der in der Gelatineschicht befindlichen Keimsilbermenge und Keimgröße.

Kantenlänge der Keime cm	In 2 Stunden je Keim entwickelte Silbermenge bei gleicher Keimzahl · cm⁻² (5,5 · 10⁷) g Ag je qcm	Entwickelte Silbermenge je cm² Keimoberfläche g Ag je qcm
$10{,}0 \cdot 10^{-6}$	$6{,}4 \cdot 10^{-15}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$
$8{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}1 \cdot 10^{-15}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	$6{,}0 \cdot 10^{-15}$	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$
$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$6{,}2 \cdot 10^{-15}$	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$
$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}1 \cdot 10^{-15}$	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$
$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	$5{,}7 \cdot 10^{-15}$	$11{,}2 \cdot 10^{-8}$
$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$4{,}6 \cdot 10^{-15}$	$17{,}2 \cdot 10^{-8}$

Alle diese zum Teil noch vorläufigen Ergebnisse von ARENS und EGGERT bestätigen die Beobachtungen von SCHEFFERS und stützen die Theorie sowohl im allgemeinen als auch besonders in dem Punkt, daß der Verteilungszustand, in dem sich die Keime des latenten Bildes befinden, von großem Einfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit des Keims ist.

Über die Wirkung von Silberkeimen, welche Emulsionen oder Gelatinelösungen zugesetzt sind, auf die Entwicklung haben schon früher verschiedene Forscher gearbeitet (s. z. B. ABEGG [5] und HERZOG). Die diesbezüglichen Ergebnisse sind jedoch widerspruchsvoll (vgl. PRECHT [1]), wahrscheinlich weil sehr verschiedene Keimgrößen verwandt wurden. — Auch Gold- und Platinkeime (s. H. WEISZ [1] sowie CARROL [1] und HUBBARD) wurden als wirksame Entwicklungskeime erkannt. —

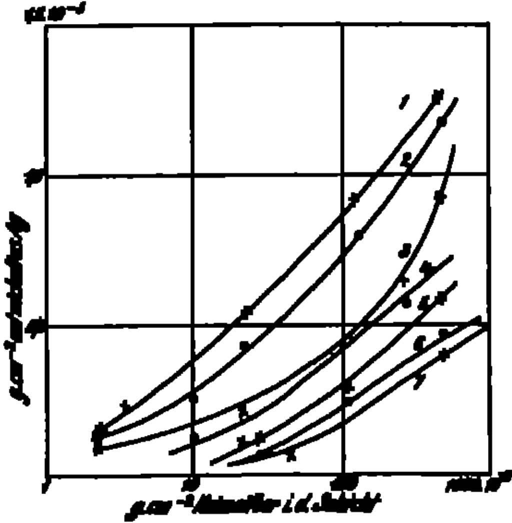


Abb. 170. Abhängigkeit der Entwicklung von Silberkeimen (in Gelatineschichten) bei physikalischer Entwicklung von der Konzentration der Keime bei verschiedenen Keimgrößen. — Entwicklungsdauer 2 Stunden. — Logarithmische Darstellung (vgl. Tabelle 159).

Kantenlänge der Keime:

Für Kurve 1: 2,3 · 10⁻⁶ cm; Für Kurve 2: 2,6 · 10⁻⁶ cm; Für Kurve 3: 4,0 · 10⁻⁶ cm; Für Kurve 4: 5,0 · 10⁻⁶ cm; Für Kurve 5: 6,3 · 10⁻⁶ cm; Für Kurve 6: 8,6 · 10⁻⁶ cm; Für Kurve 7: 10,0 · 10⁻⁶ cm.

Nachdem dargelegt ist, wie weit die Theorie der heterogenen katalytisch beschleunigten Grenzflächenreaktion durch das Experiment gestützt bzw. bestätigt werden konnte, sollen nunmehr ihre Anwendungsmöglichkeiten bzw. ihre Fähigkeit, die prinzipiellen Beobachtungen und Tatsachen des Entwicklungsprozesses zu deuten, besprochen werden.

Die im vorstehenden Abschnitt des Kapitels erwähnten Tatsachen, welche mit Hilfe der OSTWALD-ABEGGschen Theorie nur schwierig oder überhaupt nicht zu deuten waren, erscheinen im Lichte der katalytischen Theorie durchaus erklärbar.

So ist es jetzt nicht mehr notwendig, die Einstellung eines Gleichgewichtes für die Erklärung der Tatsache, daß die unbelichteten Bromsilberkörner während

der Entwicklung unverändert bleiben, heranzuziehen: Die unbelichteten Körner werden nach dieser Theorie den belichteten gegenüber unmerklich reduziert. Andererseits steht natürlich die Beobachtung, daß der Entwicklungsprozeß umkehrbar ist, durchaus nicht in Widerspruch zur katalytischen Theorie.

Die gleichartige Reduktion belichteten und unbelichteten bindemittelfreien Bromsilbers sowie die völlige Durchreduktion einer unbelichteten Bromsilbergelatineschicht ist ebenfalls leichter mit der neuen Theorie zu erklären, da sie eine stetige Entwicklung bzw. Schwärzung der ganzen Schicht von jedem Bromsilber, sowohl dem belichteten als auch dem unbelichteten, annimmt und nur einen Entwicklungsgeschwindigkeitsunterschied in den beiden Fällen fordert.

Eine ganz neuartige Beleuchtung erhält auch die Frage nach der Eignung eines Reduktionsmittels als Entwickler. Bisher war der empirisch gefundene Satz: alle Entwicklersubstanzen sind Reduktionsmittel, doch sind nicht alle Reduktionsmittel Entwicklersubstanzen, ein auffallender Befund, der wenig einleuchtete[1]. Durch die katalytische Theorie wird Entwicklung definiert als

Reduktion, die durch die Keime des latenten Bildes katalysiert bzw. beschleunigt wird.

Nun ist aus der Erfahrung, die bisher allein das Gebiet der Katalyse beherrscht, bekannt, daß für eine bestimmte Reaktion eine Substanz ein guter Katalysator, für eine andere Reaktion jedoch ein schlechter Katalysator sein kann. In diesem Sinne ist also der oben gefundene Satz durchaus einleuchtend. Als allgemeine Regeln, die bei den Benzolderivaten für den Zusammenhang zwischen Konstitution und Eigenschaften als Entwickler gelten, bleiben jedoch noch einzig die von Lumière und Seyewetz bzw. von M. Andresen (2) empirisch gefundenen:

1. Das Benzolderivat muß mindestens zwei substituierte OH- oder NH_2-Gruppen enthalten.

2. Nur die para- und ortho-Verbindungen entwickeln, nicht aber die meta-Verbindungen.

Die letzte Regel ist zu erklären (s. W. Meidinger [1, 99]) versucht worden, indem gezeigt wurde, daß die ortho- und para-Verbindungen zwangloser in das Oxydationsprodukt übergehen können als die meta-Verbindungen, d. h. mit anderen Worten, daß die ortho- und para-Verbindungen konstitutionell bevorzugte Reduktionsmittel sind. So ist z. B. bei den zweiwertigen Phenolen des Benzols nur beim Hydrochinon und Brenzkatechin — beides gute Entwickler — ein Übergang in das stabile Oxydationsprodukt möglich:

und

während für Resorcin sich kein entsprechender Oxydationskörper konstruieren läßt:

nicht möglich!

[1] Das hier oft herangezogene Reduktionspotential (s. S. 188) kann niemals diese prinzipiellen Unterschiede, sondern höchstens graduelle (Entwicklungsgeschwindigkeit usw.) erklären.

Resorcin entwickelt nicht (obwohl es ebenfalls reduziert!). Ebenso liegen die Verhältnisse in der Naphthalinreihe (bis auf einen nicht untersuchten Körper). Das Entwicklungsvermögen ist hier entsprechend obiger Regel folgendermaßen bei den zehn möglichen Isomeren verteilt:

Stellung der OH-Gruppen	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,3	2,6	2,7
Experiment	entw.	nicht	entw.	entw.	?	entw.	entw.	entw.	entw.	nicht
Theorie	+	−	+	+	−	+	+	+	+	−

Den größten und wichtigsten Fortschritt jedoch bringt die neue Theorie, indem sie die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der aktiven Oberfläche des Keimsilbers einführt und so eine Abnahme die Entwicklungsgeschwindigkeit bei hohen Belichtungen erklären kann. Wie in den Kapiteln II, B, b, γ und δ, S. 139ff. und S. 146ff. näher dargelegt ist, muß angenommen werden, daß die Keime des latenten Bildes an gewissen bevorzugten Stellen der Bromsilberkörner — wahrscheinlich den Reifungszentren — koagulieren können. Dadurch entstehen Keime verschiedenster Größe, entsprechend der Zahl der Reifkeime je Oberfläche des Korns und der Belichtung. Nun ist einerseits durch die Erfahrung festgestellt, daß ganz allgemein (z. B. für Kristallisationslösungen usw.) Keime erst von einer gewissen Größe ab wirksam sind; so ist z. B. erst ein Goldkeim von ca. 800 Goldatomen als Kristallisationskeim wirksam (vgl. z. B. REITSTÖTTER [1, 7] und SVEDBERG [4]); andererseits haben die vorstehend mitgeteilten Versuche von SCHEFFERS sowie von ARENS und EGGERT deutlich eine Abnahme der Wirksamkeit bei großen Teilchen relativ zu kleineren Teilchen ergeben.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich im Verein mit der Theorie das Ineinandergreifen von Reifungszustand, Belichtung und Entwickelbarkeit bei einem Korn (vgl. S. 262). Insbesondere ergibt sich jetzt aus der Theorie zwanglos die Solarisation. Auch die im Solarisationsgebiet beobachteten Erscheinungen am einzelnen Korn sind, wie auf S. 277 gezeigt wird, mit den Forderungen bzw. Folgerungen der Theorie in Einklang.

Bei der physikalischen Entwicklung, sowohl für die vor dem Fixieren als auch bei der nach dem Fixieren, sind die Vorgänge entsprechend der Theorie ebenfalls als katalytisch beschleunigte Reduktion des Silbernitrats durch die Keime des latenten Bildes vorzustellen. Daß die Entwicklung als Geschwindigkeitsdifferenz zwischen der langsam in der ganzen Schicht allgemein verlaufenden Reduktion und einer katalytisch beschleunigten Reduktion aufzufassen ist, wird bei der physikalischen Entwicklung mit ihrem stets mehr oder weniger großen Schleier besonders deutlich. Weiter wird jetzt auch das Eintreten der Solarisation bei physikalischer Entwicklung erklärlich, was bei Anwendung der Übersättigungstheorie (vgl. oben S. 244) durchaus nicht der Fall war. Wenn dort nicht einzusehen war, warum ein großer Silberkeim nicht ebensogut oder gar besser als Kristallisationskeim wirken soll als ein kleiner, so ist jetzt einleuchtend, daß ein zu großer Keim nicht mehr katalysieren kann. —

Verschiedentlich ist versucht worden, durch Untersuchung der Vorgänge, die bei der Verschleierung der Bromsilbergelatineschichten bei Reaktion mit verschiedenen Stoffen stattfinden, Einblick in den Mechanismus der Entwicklung zu erhalten. Solche Schleier erzeugenden Stoffe sind z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Natriumarsenit und der organische Farbstoff Methylenblau. Die Schleierwirkung dieser Körper wird bei den Betrachtungen in Parallele zu der Lichtwirkung gesetzt.

Die drei erwähnten Beispiele sind eingehend untersucht worden. Während die Untersuchung der ersten beiden die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd (vgl. THE SVEDBERG [1, 48]; WIGHTMAN [10], TRIVELLI und SHEPPARD; SHEPPARD [20]

und WIGHTMAN; CLARK [1]; WIGHTMAN [1] und QUIRK) und Natriumarsenit (vgl. SHEPPARD [23], WIGHTMAN und TRIVELLI) prinzipiell wenig neue Erkenntnisse brachten, sind bei den Arbeiten über das Methylenblau (vgl. J. EGGERT [22; 25] und J. REITSTÖTTER) interessante Beobachtungen gemacht worden, die näher besprochen werden sollen.

Wird eine Bromsilbergelatineschicht in einer wäßrigen Methylenblaulösung gebadet und darauf photographisch verarbeitet, so werden qualitativ, wie zuerst von LÜPPO-CRAMER (*17*, 223, 683; *10*; *9a*, 83) berichtet wurde, folgende Beobachtungen gemacht:

1. Bei der Entwicklung einer unbelichteten Emulsion wird das Bromsilber entsprechend der enthaltenen Farbstoffmenge geschwärzt.

2. Bei der Entwicklung einer Methylenblau enthaltenden belichteten Emulsion erscheint die Empfindlichkeit relativ zu der ursprünglichen Emulsion verringert.

Das Methylenblau wird vom AgBr-Korn adsorbiert. Die Adsorptionsisotherme verläuft so steil, daß bei Konzentrationen, wie sie in den folgenden Versuchen notwendig waren (10^{-4} bis 10^{-6}), der Farbstoff quantitativ adsorbiert wird. Wird z. B. eine Gelatine-Methylenblau-Lösung entsprechender Konzentration über frisch gefälltes AgBr filtriert, so läuft das Filtrat völlig farblos ab und ist photographisch nicht mehr wirksam. Dieser Versuch zeigt, daß das Methylenblau quantitativ vom Bromsilber und nicht etwa auch von der Gelatine festgehalten wird.

Bei den Versuchen über die Wirkung des Methylenblaus **vor** der Belichtung wurde der Farbstoff in wäßriger Lösung zur aufgeschmolzenen Emulsion gegeben und diese dann vergossen; bei Versuchen über die Wirkung **nach** der Belichtung wurden die belichteten Schichten in wäßrigen Methylenblaulösungen gebadet.

Tabelle 150.
Wirkung von Methylenblau auf eine Bromsilbergelatineschicht.

Entwicklungsart	Wirkung des Methylenblaus allein (ohne Licht)	Wirkung von Methylenblau + Licht	
		Methylenblau vor der Belichtung angewandt	Methylenblau erst nach der Belichtung angewandt
Chemische Entwicklung	das AgBr wird (entsprechend der adsorbierten Farbstoffmenge) entwickelbar	das AgBr wird erstens zum Teil entwickelbar (Schleier), zweitens unempfindlicher für die Lichtwirkung (Desensibilisation)	das AgBr wird zum Teil entwickelbar, jedoch nicht desensibilisiert
Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren	kein Effekt	das AgBr wird unempfindlicher (desensibilisiert), kein Schleier	kein Effekt
Physikalische Entwicklung nach dem Fixieren	kein Effekt	(starke Desensibilisation, jedoch infolge der Ausbleichwirkung von Methylenblau + $Na_2S_2O_3$ auf das latente Bild)	kein Effekt

Die Versuchsergebnisse sind in gedrängter Kürze zusammengefaßt folgende:

1. Das Dimethyl-p-Phenylendiamin, aus dem das Methylenblau durch Zusatz von S'' in saurer Lösung entsteht:

Methylenblau

hat weder Einfluß auf die photographischen Eigenschaften des AgBr noch wird es vom AgBr adsorbiert.

2. Für die Wirkung des **Methylenblaus allein, ohne Licht,** sowie für die Wirkung des **Methylenblau + Licht** bei verschiedenen Entwicklungsarten ergibt sich zunächst rein **qualitativ** die Übersicht in Tabelle 160.

Quantitativ ergeben sich für die Wirkung des Farbstoffs allein (ohne Licht) die Kurven in den Abb. 171 und 172.

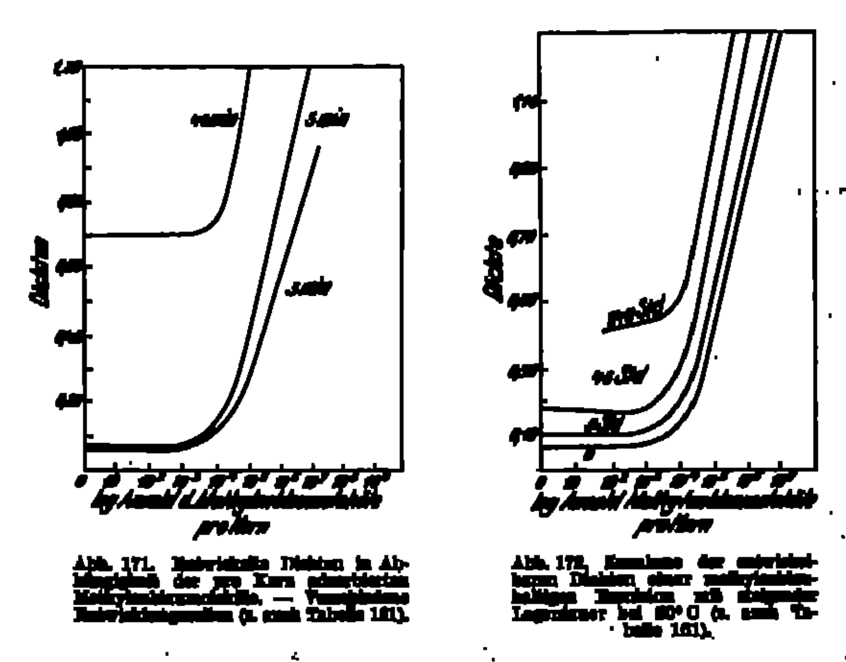


Abb. 171. Entwickelte Dichten in Abhängigkeit der pro Korn adsorbierten Methylenblaumoleküle. — Verschiedene Entwicklungszeiten (s. auch Tabelle 161).

Abb. 172. Zunahme der entwickelbaren Dichten einer methylenblauhaltigen Emulsion mit steigender Lagerdauer bei 20° C (s. auch Tabelle 161).

Zu diesen Kurven gehören folgende Daten:

Tabelle 161 (s. auch Text).
(Für die Berechnungen in Spalte 4 ist angenommen, daß die Oberfläche von 1 Methylenblaumolekül der von 40 AgBr-Molekülen entspricht.)

Emulsion Nr.	Anzahl AgBr-Körner je qcm Plattenfläche	Anzahl Methylenblaumoleküle je qcm Plattenfläche	Anzahl Methylenblaumoleküle je AgBr-Korn	Prozentuale Oberflächenbesetzung der AgBr-Körner durch adsorbierte Methylenblaumoleküle
1	$1{,}3\cdot10^{9}$	—	—	—
2	$1{,}3\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{12}$	10^{3}	$1{,}0\cdot10^{-1}$
3	$1{,}3\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{13}$	10^{4}	1,0
4	$1{,}3\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{14}$	10^{5}	10,0
5	$1{,}3\cdot10^{9}$	$1{,}3\cdot10^{15}$	10^{6}	100,0

Das Molekulargewicht des Methylenblaus ist mit 338 angenommen. Die Zahl der AgBr-Moleküle auf der Oberfläche eines Korns ist zu $4\cdot10^{7}$ berechnet. (Kornradius $3{,}34\cdot10^{-5}$ cm; AgBr-Molekül: $2\cdot10^{-8}$ cm.) Die prozentische Oberflächenbesetzung der AgBr-Körner in der Tabelle ist durch Division der Zahlen der Spalte 4 mit $4\cdot10^{7}$ und Multiplikation mit 40 berechnet.

Für die Abhängigkeit der entwickelbaren Schwärzung von dem Methylenblaugehalt und der Belichtung der Schicht (das Methylenblau ist hier während der Belichtung anwesend) ergeben sich die Kurven der Abb. 173.

3. Eine Gegenüberstellung der Schwärzungskurven, von denen die eine allein durch Einwirkung des Methylenblaus, die andere allein durch Lichteinwirkung erhalten wurde, zeigt Abb. 174. —

Aus den vorstehend geschilderten Beobachtungen ergibt sich: Die Wirkung des Methylenblaus und die Wirkung des Lichtes auf die Bromsilbergelatineschicht sind sich sehr ähnlich (vgl. Abb. 174): In beiden Fällen wird das Bromsilber entsprechend der adsorbierten Farbstoffmenge bzw. absorbierten Lichtmenge entwickelbar. Die Kurven dieser Prozesse gleichen sich — vor allem in ihrer prinzipiellen Form — weitgehend.

Die Entwickelbarkeit eines Bromsilberkorns setzt ein, wenn es ca. $5 \cdot 10^{3}$ Methylenblaumoleküle adsorbiert hat. Diese bedecken (gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt) ca. 0,5% der Oberfläche eines Korns. Bei den höchsten untersuchten Farbstoffkonzentrationen, entsprechend Schwärzungen von ca. 1,5, sind 100% der Oberfläche der Körner von Farbstoffmolekülen bedeckt. Der Grenzwert von $5 \cdot 10^{3}$ Farbstoffmolekülen für die Entwickelbarkeit eines Korns ist unabhängig von der Entwicklungsdauer (vgl. Abb. 171). Auch bei längeren Lagerzeiten setzt die Entwickelbarkeit eines Korns bei $5 \cdot 10^{3}$ adsorbierten Molekülen ein (Abb. 172).

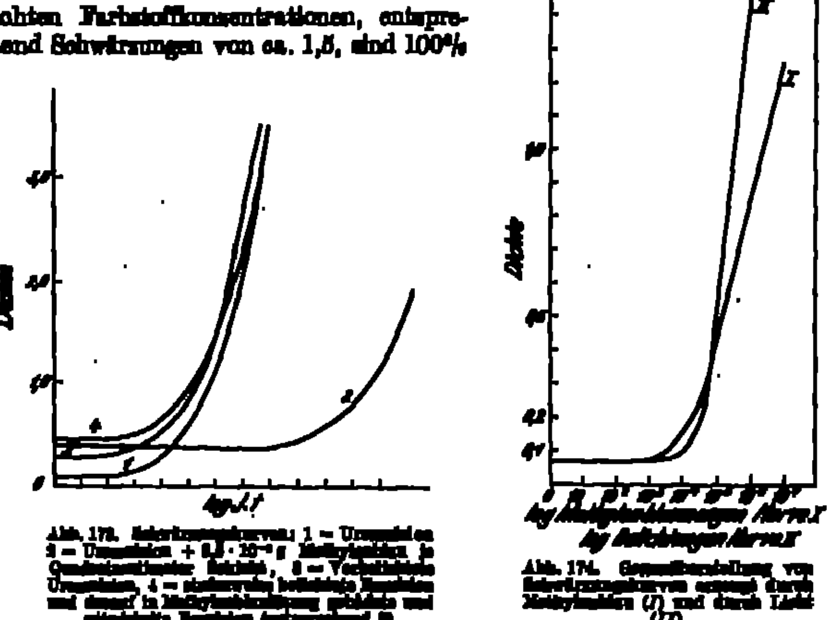


Abb. 173. Schwärzungskurven: 1 = Unsensibel [illegible], 2 = Unsensibel + 0,5 · 10^{-5} g Methylenblau je Quadratzentimeter Schicht, 3 = Vorbelichtete Unsensibel, 4 = stufenweise belichtete Emulsion und darauf in Methylenblaulösung gebadete und entwickelte Emulsion (entsprechend 2).

Abb. 174. Gegenüberstellung von Schwärzungskurven erzeugt durch Methylenblau (I) und durch Licht (II).

Das Bromsilberkorn erfährt seine photographische Veränderung offenbar sogleich bei der Adsorption des Farbstoffes und nicht erst nachträglich, wie aus Abb. 173 (Kurve 2 und 4) zu ersehen ist.

Für die Adsorption spielt — wie aus 1 (S. 256 unten) zu ersehen ist — das Schwefelatom des Methylenblaus eine Rolle. Offenbar sitzt das Methylenblaumolekül vornehmlich mit seinem S-Atom an dem Bromsilber.

Bei Übereinanderlagerung von Lichtwirkung und Farbstoffwirkung tritt eine Empfindlichkeitsverringerung des Bromsilbers der Lichtwirkung gegenüber nur ein, wenn das Methylenblau während der Belichtung, also während der Entstehung des latenten Bildes bzw. während der Photolyse des AgBr, anwesend ist. Auf das fertig gebildete, latente Bild hat das Methylenblau keinen Einfluß mehr (vgl. Abb. 173, Kurve 1 und 4).

Entgegen den Eigenschaften der Keime des latenten Lichtbildes addieren sich Farbstoffwirkung und Lichtwirkung nicht. Wird eine Schicht vorbelichtet und dann stufenweise nachbelichtet, so addieren sich die Belichtungen (vgl. Abb. 178, Kurve 3). Hat dagegen das Korn Methylenblaumoleküle adsorbiert, und wird es nun nachbelichtet, so vermag sich die Lichtwirkung der Farbstoffwirkung gegenüber erst bei sehr starken Belichtungen durchzusetzen (Abb. 178, Kurve 2).

Die **Deutung dieser Beobachtungen** ist bis zu einem gewissen Grade mit Hilfe der katalytischen Theorie möglich und daher wiederum eine Bekräftigung der ihr zugrunde liegenden Anschauungen.

Die Wirkung des Methylenblaus bezüglich der Herstellung des entwicklungsfähigen Zustandes der Bromsilberkörner stellt sich im Lichte der katalytischen Theorie folgendermaßen dar: Das Methylenblau wirkt in der nötigen Menge ebenso wie ein Silberkeim der notwendigen Größe katalytisch, beschleunigend auf den Entwicklungsprozeß.

Bei nachfolgender Belichtung jedoch bewirken die Keime des Methylenblau und des latenten Bildes zunächst keine vermehrte Katalyse der Entwicklung. Erst bei starken Belichtungen macht sich eine hinzukommende Katalyse der Lichtkeime (Silberkeime) bemerkbar. Dieser Befund ist zu deuten versucht worden (vgl. LÜPPO-CRAMER [*9a*, 83; *17*, 233 und 683]), indem eine Oxydation, also Vernichtung, der Keime des latenten Bildes durch das Methylenblau angenommen wurde, allerdings ohne dafür Beweise oder irgendwelche plausiblen Vorstellungen für die Berechtigung zu dieser Annahme zu haben. Die verschiedene Wirkung des Methylenblaus bei Anwesenheit in der Schicht vor und nach der Belichtung würde sich dann mit Hilfe der Vorstellungen über das latente Bild (Koagulation der Silberkeime an den Reifstellen des Korns; vgl. II, B, *6*, S. 146) folgendermaßen darstellen: Bei der Photolyse des AgBr durch die Lichtquanten, entsteht das latente Bild in Form von Ag-Atomen. Diese sind sehr reaktionsfähig. Wenn das Methylenblau mit diesen zusammentrifft, wird daher der Keim vernichtet. Ist dagegen während der Entstehung des latenten Bildes kein Farbstoff zugegen, so koagulieren die Ag-Atome, bilden kompaktere Keime, die nicht mehr vom Methylenblau oxydiert werden.

Es ist aber vielleicht auch möglich, die Beobachtungen anders zu erklären. Angenommen, der Methylenblaukeim wirkt koagulierend auf die latenten Bildkeime — analog den Reifstellen am Korn —, dann werden die Silberkeime bei ihrer Entstehung von den Methylenblaukeimen abgefangen und an diese angelagert werden, so daß sie keine selbständigen Keime bilden können. Ist dagegen das Methylenblau erst nach der Belichtung vorhanden, so werden die entwicklungsfähigen koagulierten Silberkeime neben den Methylenblaukeimen bestehen. Es werden also die beobachteten Effekte auftreten: Im ersten Fall keine Erhöhung der Katalyse der Reduktion des AgBr (erst bei sehr hohen Belichtungen bilden sich selbständige Ag-Keime), im zweiten Fall nebeneinander die Wirkung der Methylenblaukeime (Schleier) und des latenten Bildes.

Die Wirkung des **Wasserstoffsuperoxyds** ist auf ähnliche Weise gedeutet worden (s. WIGHTMAN [*1*, *2*] und QUIRK). Hier liegt eine Additionswirkung der Keime des latenten Bildes und derjenigen des H_2O_2 vor: Das H_2O_2 soll zunächst mit den Reif-Silbersulfid-Keimen der AgBr-Körner reagieren:

$$Ag_2S + 2H_2O_2 + Br_2 = 2Ag + H_2SO_4 + 2HBr.$$

Das Brom soll sich primär aus dem KBr der Schicht durch Reaktion mit dem H_2O_2 bilden. Die gebildeten Ag-Keime verstärken das latente Bild und somit die Entwicklung.

In beiden Fällen, sowohl beim Methylenblau wie auch beim H_2O_2 (s. WIGHTMAN [9] und QUIRK) leistet die Vorstellung, daß ein entwicklungsfähiger Keim erst eine bestimmte Größe haben muß, gute Dienste. Auch die Anschauung, daß der Entwicklungsvorgang nicht eine nur an den Stellen des latenten Bildes vorgehende Reaktion (alte Silberkeimtheorie), sondern nur die durch die Silberkeime beschleunigte, allgemein in der Schicht verlaufende Reduktion des AgBr ist (katalytische Theorie), kommt in diesen Versuchen deutlich zum Ausdruck. Sie können daher als Stütze der katalytischen Entwicklungstheorie gelten. Natürlich sind sie in dem gleichen Maße eine Stütze auch der Koagulationstheorie des latenten Bildes.

84. Zusammenfassende Darstellung und theoretische Vorstellungen der Vorgänge bei der Entwicklung der Bromsilbergelatineschichten. Nach den Ausführungen des vorliegenden Kapitels lassen sich die Vorgänge bei der Entwicklung und das Wesen des Entwicklungsvorganges folgendermaßen darstellen:

Die Bromsilberkörner verhalten sich bei der Entwicklung durchaus individuell. Sie werden — genügend lange Entwicklungsdauer vorausgesetzt — entweder vollständig oder überhaupt nicht zu Silber reduziert (S. 229).

Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, werden die Bromsilberkörner nicht gleichmäßig, sondern von einzelnen bevorzugten Punkten aus entwickelt. Diese Entwicklungsansatzstellen sind am Korn nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt (S. 230/231).

Die Zahl der Entwicklungsansatzstellen je Korn ist abhängig von der Größe des Korns und von der Belichtung. Innerhalb einer Emulsion nimmt die Zahl der Entwicklungszentren bei den großen Körnern zunächst mit steigender Belichtung schneller zu als bei kleinen Körnern. Bei normalen Belichtungen sind die Entwicklungszentren der Körner verschiedener Korngrößenklassen proportional der Oberfläche der einzelnen Körner (S. 232).

Die Entwicklungsansatzstellen sitzen normalerweise nur an der Oberfläche der Körner, weil der Entwickler nur an der Oberfläche der Körner angreifen kann (S. 237).

Es sind jedoch auch im Innern der Körner Entwicklungszentren nachweisbar, sobald dem Entwickler die Möglichkeit gegeben wird, im Innern des Korns zu wirken. Dies kann z. B. durch Zerklüftung der Oberfläche der Körner durch KJ- und CrO_3-Behandlung der Schicht geschehen (S. 242).

Die Entwicklungszentren sind offenbar identisch mit den Keimen des latenten Bildes. Diese sind, wie bereits in der Zusammenfassung zu Kapitel II, B, b, δ ausgeführt wurde, nicht als einzelne Ag-Atome zu denken, sondern als Keime, die durch Koagulation vieler Ag-Atome entstanden sind. Die Koagulation der Ag-Atome des latenten Bildes wird wahrscheinlich durch die Reifkeime (Ag_2S-Keime) ausgelöst, wie zuerst von SHEPPARD (*18*), TRIVELLI und LOVELAND geschlossen wurde. Da die Reifkeime

1. keine Empfindlichkeitserhöhung durch vermehrte Lichtausbeute bei der Photolyse des AgBr bewirken (denn EGGERT und NODDACK fanden bei sehr verschieden gereiften Emulsionen immer eine Quantenausbeute 1) (vgl. S. 134),

2. keine Empfindlichkeitserhöhung durch erweiterte spektrale Lichtabsorption bewirken (s. SHEPPARD [*18*, 70], TRIVELLI und LOVELAND),

so ist es sehr naheliegend, ihre Wirksamkeit in der Rolle von Koagulationszentren für die durch die Photolyse des AgBr entstandenen Ag-Atome zu sehen. (Über die experimentellen Beobachtungen, welche auf die Koagulation der Ag-Atome des latenten Bildes hindeuten, vgl. Kapitel II, B, b, γ, insbesondere S. 139 und 144 (unten) und die Zusammenfassung II, B, b, δ, S. 146.)

Diese Vorstellung über den Aufbau der Keime des latenten Bildes sowie die Gleichsetzung dieser Keime mit den Entwicklungsansatzstellen erweist sich als sehr fruchtbar im Verein mit einer Theorie, die den Entwicklungsvorgang folgendermaßen darstellt:

Die Keime des latenten Bildes katalysieren den allgemeinen, am unbelichteten AgBr jedoch nur langsam verlaufenden Reduktionsprozeß, so daß die belichteten bereits mehr oder minder geschwärzt sind, bevor das unbelichtete AgBr nennenswert reduziert ist. Die katalytische Wirkung der Keime ist abhängig von ihrer Größe, und zwar wie folgt:

1. Zum Eintritt der Entwicklung ist eine Mindestgröße des Keims notwendig. — Die Reifkeime sind also allgemein durch angelagerte Ag-Atome zu verstärken, ehe sie entwicklungsfähig werden (sonst Schleierkeime): Die Schwelle der photographischen Wirkung.

2. Wachsende Zahl von Keimen genügender Größe verstärkt die Reduktionsgeschwindigkeit des AgBr. — Mittlerer Teil der *S*-Kurve.

3. Zu große Keime katalysieren die Entwicklung überhaupt nicht mehr oder nur noch in sehr geringem Maße. — Solarisation.

Aus der dargestellten Theorie ergeben sich also unmittelbar die Haupterscheinungen über die Entwicklung der AgBr-Schichten, wie sie in der Schwärzungskurve zum Ausdruck kommen. Nämlich:

1. Die Schwelle,
2. der ansteigende geradlinige Teil,
3. die Umkehr oder Solarisation.

Die Theorie erfaßt gleichermaßen die chemische Entwicklung wie auch die physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren. Während bei der chemischen Entwicklung die Keime des latenten Bildes die Reaktion:

$$AgBr + \text{Entwickler} \longrightarrow Ag_{met.}$$

katalysieren, wird bei der physikalischen Entwicklung die Reaktion

$$AgNO_3 \text{ (des Entwicklers)} + \text{Reduktionsmittel} \longrightarrow Ag_{met.}$$

beschleunigt.

Für die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Entwicklers gilt in großen Zügen das Massenwirkungsgesetz (S. 227).

Die Vorstellung, daß die Entwicklung eine heterogene, katalysierte[1] Grenzflächenreaktion darstellt, ist durch verschiedene Experimentaluntersuchungen gestützt. Vor allem ist auch die grundlegende Forderung der Theorie, nämlich die Abhängigkeit der Wirksamkeit der Keime von ihrer Größe bzw. von der wirksamen Oberfläche der Masse der Keime, experimentell gestützt (S. 250/253).

c) Die Deutung der Schwärzungskurve.

Sofern sich die Schwärzungskurven der Bromsilbergelatine deuten lassen, muß diese Deutung auf Grund der Untersuchungsergebnisse über das latente Bild und den Entwicklungsprozeß geschehen, weil in der Schwärzungskurve die Verknüpfung von primärer Lichtwirkung (latentes Bild) und der Entwicklung zum Ausdruck kommt. Es sind daher die in Kapitel B (Photolyse des Bromsilbers) und die in Kapitel C (Entwicklungsprozeß) zusammengefaßten Versuchsergebnisse und Vorstellungen zur Deutung der im ersten Abschnitt dieses Kapitels (S. 173 ff.) dargestellten Schwärzungskurventypen heranzuziehen.

[1] Betr. Untersuchungen über heterogene Katalyse vgl. z. B.: H. S. Taylor (*1*); A. Skrabal (*1*); Schwab (*1*, *2*) und Pietsch.

85. Die Lichtkurve. — Unterer und mittlerer Teil. Wie ein Überblick über die Schwärzungskurven verschiedener Strahlungsarten in den Abschnitten Nr. 55—58, S. 173ff. zeigt, ist die *Lichtkurve* offenbar komplizierter als die Kurven der α-Strahlen, Röntgenstrahlen und β-Strahlen. Während diese Strahlen alle eine mehr oder weniger reine Exponentialkurve ergeben, ist die Lichtkurve, wie die Durchbiegung gegen die x-Achse im unteren Teil bei numerischer Darstellung der Kurve zeigt, nicht von derartig einfachem Charakter.

Es ist somit speziell für die Lichtkurve ein unterer, superproportional ansteigender Ast, und weiter ein bei allen Kurventypen (auch denen der α-Strahlen, Röntgenstrahlen und β-Strahlen) wiederkehrender mittlerer, annähernd proportional mit dem Logarithmus der Belichtung ansteigender Teil, sowie die ebenfalls allen Kurventypen eigentümliche photographische Umkehr bzw. Solarisation zu deuten. Die *Lichtkurve* wird also offenbar durch Überlagerung einer superproportional ansteigenden (MAXWELLschen Verteilungs-) Funktion über eine Exponentialfunktion in deren unterem Teil gebildet. Mit der Deutung der Lichtkurve werden somit auch die Kurventypen der übrigen Strahlenarten ihre Erklärung finden.

Bevor die Kurve, also das summarische Abbild der Wirkungsweise aller Körner einer Emulsion und daher (vgl. Kapitel II, A, c, S. 28ff.) der verschiedensten Kornarten betrachtet wird, ist es einfacher und zweckmäßiger, zunächst die Wechselwirkung von latentem Bild und Entwicklung am einzelnen Korn zu beobachten.

Die Entwickelbarkeit eines Korns wird entsprechend den Vorstellungen, die sich über das latente Bild (vgl. S. 146) bzw. über die Entwicklung (vgl. S. 203) ergaben, bedingt durch Keime, welche als Katalysatoren für den Reduktionsprozeß $AgBr \longrightarrow Ag_{met.} + Br$, d. h. für den Entwicklungsvorgang wirken. Die Keime bilden sich durch Koagulation der photolytisch gebildeten Ag-Atome. Als Koagulationszentren wirken die Reifkeime, welche mit großer Wahrscheinlichkeit aus Ag_2S (vgl. S. 26) bestehen. Um als Katalysator wirken zu können, muß ein Keim eine bestimmte Größe haben.

Wie das Verschleiern der Emulsionen bei zu starker Reifung zeigt, kann ein Reifkeim allein, d. h. ohne Lichtwirkung bereits als Entwicklungskeim wirken. Im allgemeinen jedoch muß der Reifungsprozeß so geleitet werden, daß die Reifkeime allein noch nicht als Katalysatoren wirken, sondern erst nach Addition von Lichtsilber (latentem Bild). Entsprechend dieser Anschauung addieren sich also *die Reifkeime* und die Ag-Atome in ihrer Wirkung. Die Reifkeime sind hiernach als eine Vorarbeit für das *Licht* aufzufassen. Ein Reifkeim kann daher einer *Zahl* Ag-Atome des latenten Bildes äquivalent gesetzt werden.

Diesen Gedankengängen entsprechend haben SHEPPARD (*18*, 82), TRIVELLI und LOVELAND die Empfindlichkeit bzw. Entwickelbarkeit eines Korns folgendermaßen definiert:

Die Empfindlichkeit eines Korns ist umgekehrt proportional der Differenz aus der Zahl der Ag-Atome, die einem entwicklungsfähigen Keim entsprechen, und der Zahl der Ag-Atome, die einem Reifkeim des Korns entsprechen; oder anders ausgedrückt: Die Empfindlichkeit eines Korns *ist* umgekehrt proportional der Zahl Ag-Atome, die durch Lichtwirkung gebildet werden müssen und die ein Reifkeim anlagern muß, um zu einem entwicklungsfähigen Keim anzuwachsen.

Diese Vorstellungen werden gestützt durch die Chromsäurebehandlung der Schichten (vgl. Nr. 81). Im besonderen (vgl. S. 248) wird durch die hier gemachten Beobachtungen bewiesen, daß auch nach völliger Entfernung aller Reifkeime durch die Chromsäure, allein durch — jetzt allerdings sehr starke — Lichtwirkung entwicklungsfähige Keime am Korn geschaffen werden können.

Es liegt nahe, die Differenz Reifkeim-Entwicklungskeim, also die Zahl der notwendigen Ag-Atome, die noch vom Licht zu liefern sind, um einen Reifkeim und damit das Korn entwickelbar zu machen, experimentell zu ermitteln. Dies ist möglich, indem man einerseits die absorbierte Quantenzahl je Korn und andererseits die Zahl der entwickelten Körner bestimmt.

An zwei bestimmten Emulsionen sind von MEIDINGER (*1*, 109) derartige Messungen an Einkornschichten ausgeführt worden, die in den Tabellen 162 und 163 wiedergegeben sind. Tabelle 162 gilt für eine unempfindliche photomechanische Emulsion (Agfa-„Reproduktion")[1] mit ziemlich einheitlichen Körnern; Tabelle 163 für eine hochempfindliche Porträtemulsion (Agfa-Spezial) mit sehr verschieden großen Körnern.

Die Absorption der Einkornschichten, mit denen die Versuche vorgenommen wurden, wurde durch Titration der direkt vom Licht ausgeschiedenen Silbermengen bei sehr starken Belichtungen bestimmt. Da nach EGGERT und NODDACK (vgl. S. 134) ein absorbiertes Quant ein Ag-Atom in der Schicht frei macht, kann aus der titrierten Ag-Menge bei bekannter aufgewandter Lichtenergie die Absorption berechnet werden.

Tabelle 162. Abhängigkeit der Entwickelbarkeit der Körner einer Emulsion von der vom Korn absorbierten Energie (gemessen in Quanten [$h\nu$]). — Agfa-„Reproduktion"; die normale Emulsion auf $^1/_{10}$ verdünnt. $1{,}78\cdot10^{-5}$ g Ag·cm^{-2}; $2{,}9\cdot10^{7}$ AgBr-Körner·cm^{-2} (N); $\lambda = 436\,\mu\mu$; Absorption = 0,003. Entwicklung: 5 Min. mit Rodinal 1 : 20. — Schleierkörner abgezogen.

Auffallende Lichtmenge		Mittlere (absorb.) Quantenzahl je Korn	Ag g·cm^{-2} (entwickelt)	Kornzahl cm^{-2} (entwickelt)	Mittlere Kornmasse g Ag	entwickelte Körner % N
Luxsekunden	Quanten ($h\nu$)					
$1{,}6\cdot10^{-5}$	$2{,}36\cdot10^{9}$	—	—	—	—	—
$3{,}2\cdot10^{-5}$	$4{,}72\cdot10^{9}$	0,7	$2{,}0\cdot10^{-8}$	$3{,}0\cdot10^{4}$	$6{,}0\cdot10^{-13}$	0,10
$6{,}4\cdot10^{-5}$	$1{,}36\cdot10^{10}$	1,4	$6{,}5\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{5}$	$6{,}5\cdot10^{-13}$	0,35
$1{,}3\cdot10^{-4}$	$2{,}73\cdot10^{10}$	2,8	$1{,}60\cdot10^{-7}$	$2{,}5\cdot10^{5}$	$6{,}4\cdot10^{-13}$	0,86
$2{,}6\cdot10^{-4}$	$5{,}46\cdot10^{10}$	5,6	$1{,}90\cdot10^{-7}$	$3{,}8\cdot10^{5}$	$5{,}0\cdot10^{-13}$	1,31
$5{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}09\cdot10^{11}$	11,2	$1{,}85\cdot10^{-6}$	$3{,}0\cdot10^{6}$	$6{,}2\cdot10^{-13}$	10,3
$1{,}1\cdot10^{-3}$	$2{,}31\cdot10^{11}$	22,9	$3{,}40\cdot10^{-6}$	$5{,}8\cdot10^{6}$	$5{,}9\cdot10^{-13}$	20,4
$2{,}2\cdot10^{-3}$	$4{,}62\cdot10^{11}$	47,7	$6{,}80\cdot10^{-6}$	$1{,}15\cdot10^{7}$	$5{,}9\cdot10^{-13}$	39,7
$4{,}4\cdot10^{-3}$	$9{,}24\cdot10^{11}$	95,5	$9{,}00\cdot10^{-6}$	$1{,}55\cdot10^{7}$	$5{,}9\cdot10^{-13}$	53,5
$8{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}85\cdot10^{12}$	$1{,}9\cdot10^{2}$	$1{,}18\cdot10^{-5}$	$2{,}00\cdot10^{7}$	$5{,}8\cdot10^{-13}$	69,0
$1{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}78\cdot10^{12}$	$3{,}9\cdot10^{2}$	$1{,}42\cdot10^{-5}$	$2{,}40\cdot10^{7}$	$5{,}9\cdot10^{-13}$	83,0
$3{,}6\cdot10^{-2}$	$7{,}56\cdot10^{12}$	$7{,}8\cdot10^{2}$	$1{,}52\cdot10^{-5}$	$2{,}55\cdot10^{7}$	$5{,}9\cdot10^{-13}$	88,0
$7{,}2\cdot10^{-2}$	$1{,}51\cdot10^{13}$	$1{,}5\cdot10^{3}$	$1{,}54\cdot10^{-5}$	$2{,}65\cdot10^{7}$	$5{,}8\cdot10^{-13}$	91,5
$1{,}4\cdot10^{-1}$	$2{,}94\cdot10^{13}$	$3{,}0\cdot10^{3}$	$1{,}57\cdot10^{-5}$	$2{,}70\cdot10^{7}$	$5{,}8\cdot10^{-13}$	93,0
$2{,}8\cdot10^{-1}$	$5{,}88\cdot10^{13}$	$6{,}1\cdot10^{3}$	$1{,}58\cdot10^{-5}$	$2{,}70\cdot10^{7}$	$5{,}8\cdot10^{-13}$	93,0
$5{,}6\cdot10^{-1}$	$1{,}17\cdot10^{14}$	$1{,}2\cdot10^{4}$	$1{,}51\cdot10^{-5}$	$2{,}70\cdot10^{7}$	$5{,}6\cdot10^{-13}$	93,0
$1{,}1\cdot10^{0}$	$2{,}31\cdot10^{14}$	$2{,}4\cdot10^{4}$	$1{,}48\cdot10^{-5}$	$2{,}70\cdot10^{7}$	$5{,}5\cdot10^{-13}$	93,0
$2{,}2\cdot10^{0}$	$4{,}62\cdot10^{14}$	$4{,}8\cdot10^{4}$	$1{,}28\cdot10^{-5}$	$2{,}65\cdot10^{7}$	$4{,}8\cdot10^{-13}$	91,5

Man erkennt aus den Versuchsdaten der beiden Tabellen unmittelbar, daß selbst bei den höchsten Belichtungen bei „Spezial" immer nur erst 85% und bei „Reproduktion" nur 91% des gesamten Bromsilbers der Schicht entwicklungsfähig wird.

Das Hauptresultat der Tabellen 162 und 163 ist die Beantwortung der oben gestellten Frage. Wie ersichtlich, werden in der hochempfindlichen Spezialschicht Körner entwickelt bei Belichtungen, denen eine mittlere Quantenzahl je Korn kleiner als 1 entspricht. Daraus folgt, daß unter Umständen ein Silberatom — also einem absorbierten Quant ($h\nu$) entsprechend —

[1] Sie heißt jetzt Kontrastemulsion bzw. „Phototechnisch A".

Tabelle 163. Abhängigkeit der Entwickelbarkeit der Körner einer Emulsion von der je Korn absorbierten Lichtmenge (gemessen in Quanten [$h\nu$]). Agfa-„Spezial“; die normale Emulsion auf $^1/_{10}$ verdünnt.
$4{,}80 \cdot 10^{-5}$ g Ag·cm^{-2}; $1{,}12 \cdot 10^{7}$ AgBr-Körner·cm^{-2}; $\lambda = 436\,m\mu$; Absorption = 0,012.
Entwicklung: 5 Minuten mit Rodinal 1:20. — Schleierkörner abgezogen.

Auffallende Lichtmenge: Lumensekunden	Auffallende Lichtmenge: Quanten $h\nu$	Mittlere (absorb.) Quantenzahl je Korn	Ag g·cm^{-2} (entwickelt)	Kornzahl cm^{-2} (entwickelt)	Mittlere Kornmasse g Ag	entwickelte Körner % N
$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$5{,}25 \cdot 10^{7}$	—	—	—	—	—
$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}05 \cdot 10^{8}$	0,1	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	$6{,}0 \cdot 10^{3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-12}$	0,05
$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}10 \cdot 10^{8}$	0,2	$8{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}7 \cdot 10^{4}$	$4{,}7 \cdot 10^{-12}$	0,15
$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$4{,}20 \cdot 10^{8}$	0,45	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$	$3{,}9 \cdot 10^{4}$	$4{,}9 \cdot 10^{-12}$	0,35
$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$8{,}40 \cdot 10^{8}$	0,90	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	$1{,}35 \cdot 10^{5}$	$4{,}6 \cdot 10^{-12}$	1,22
$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}68 \cdot 10^{9}$	1,80	$3{,}05 \cdot 10^{-6}$	$6{,}50 \cdot 10^{5}$	$4{,}7 \cdot 10^{-12}$	5,80
$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}36 \cdot 10^{9}$	3,60	$6{,}00 \cdot 10^{-6}$	$1{,}30 \cdot 10^{6}$	$4{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,6
$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$6{,}72 \cdot 10^{9}$	7,20	$9{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2{,}10 \cdot 10^{6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-12}$	18,8
$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}34 \cdot 10^{10}$	14,40	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{6}$	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$	26,8
$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}73 \cdot 10^{10}$	29,3	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^{6}$	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$	33,9
$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}46 \cdot 10^{10}$	58,5	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{6}$	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$	40,2
$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}09 \cdot 10^{11}$	$1{,}2 \cdot 10^{2}$	$2{,}31 \cdot 10^{-5}$	$5{,}25 \cdot 10^{6}$	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$	46,8
$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}31 \cdot 10^{11}$	$2{,}5 \cdot 10^{2}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$	$6{,}00 \cdot 10^{6}$	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$	53,5
$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}62 \cdot 10^{11}$	$4{,}9 \cdot 10^{2}$	$2{,}88 \cdot 10^{-5}$	$6{,}70 \cdot 10^{6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-12}$	59,8
$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$9{,}24 \cdot 10^{11}$	$9{,}9 \cdot 10^{2}$	$3{,}20 \cdot 10^{-5}$	$7{,}45 \cdot 10^{6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-12}$	66,5
$8{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}85 \cdot 10^{12}$	$2{,}0 \cdot 10^{3}$	$3{,}44 \cdot 10^{-5}$	$8{,}05 \cdot 10^{6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-12}$	72,0
$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}78 \cdot 10^{12}$	$4{,}1 \cdot 10^{3}$	$3{,}61 \cdot 10^{-5}$	$8{,}60 \cdot 10^{6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-12}$	76,8
$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$7{,}56 \cdot 10^{12}$	$8{,}1 \cdot 10^{3}$	$3{,}82 \cdot 10^{-5}$	$9{,}10 \cdot 10^{6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-12}$	81,0
$7{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}51 \cdot 10^{13}$	$1{,}6 \cdot 10^{4}$	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	$9{,}30 \cdot 10^{6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-12}$	83,0
$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$2{,}94 \cdot 10^{13}$	$3{,}1 \cdot 10^{4}$	$3{,}98 \cdot 10^{-5}$	$9{,}50 \cdot 10^{6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-12}$	85,0
$2{,}8 \cdot 10^{-1}$	$5{,}88 \cdot 10^{13}$	$6{,}3 \cdot 10^{4}$	$3{,}94 \cdot 10^{-5}$	$9{,}65 \cdot 10^{6}$	$4{,}1 \cdot 10^{-12}$	86,0
$5{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}17 \cdot 10^{14}$	$1{,}3 \cdot 10^{5}$	$3{,}84 \cdot 10^{-5}$	$9{,}60 \cdot 10^{6}$	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$	85,5
$1{,}1 \cdot 10^{0}$	$2{,}31 \cdot 10^{14}$	$2{,}5 \cdot 10^{5}$	$3{,}72 \cdot 10^{-5}$	$9{,}50 \cdot 10^{6}$	$3{,}9 \cdot 10^{-12}$	85,0
$2{,}2 \cdot 10^{0}$	$4{,}62 \cdot 10^{14}$	$5{,}0 \cdot 10^{5}$	$3{,}58 \cdot 10^{-5}$	$9{,}55 \cdot 10^{6}$	$3{,}8 \cdot 10^{-12}$	85,0

ein Korn entwickelbar machen kann. Andererseits sind bei 1000 Ag-Atomen je Korn noch nicht alle Körner entwickelbar, so daß also 1000 Ag-Atome ein Korn noch nicht unbedingt entwickelbar machen müssen.

Im Sinne der Theorie besagen diese Ergebnisse, daß bei den empfindlichsten Körnern der hochempfindlichen technischen Emulsionen die Reifkeime nur noch ein Ag-Atom anzulagern brauchen, um in einen entwicklungsfähigen Keim überzugehen. Mithin wird in diesen Fällen, da entsprechend der klassischen Quantentheorie ein Quant (= 1 Ag-Atom) die kleinste Lichtmenge ist, die ein Korn absorbieren kann, die größte, mögliche Empfindlichkeit praktisch bereits erreicht.

Bei der weniger empfindlichen Reproduktionsemulsion dagegen werden beträchtliche Mengen von Körnern erst bei mittleren Quantentrefferzahlen von 1 oder > 1 entwickelbar. Nach der mathematischen Wahrscheinlichkeit hat natürlich bei dieser Belichtung ein großer Prozentsatz der Körner erheblich mehr als einen Quantentreffer erhalten. Jedoch lassen die Messungen erkennen, daß auch in dieser (bezüglich des Schwellenwertes) im Vergleich zur Spezial-Emulsion ca. hundertmal unempfindlicheren Emulsion eine sehr geringe Zahl von Körnern vorhanden ist, die bereits durch einen Quantentreffer entwickelbar werden.

Die Werte der mittleren Kornmasse in den Spalten 6 der Tabellen 162 und 163 zeigen in den einzelnen Belichtungsstadien für „Reproduktion“ einen schwachen, für „Spezial“ einen ausgesprochenen Gang: Die mittlere Kornmasse

nimmt nach den höheren Belichtungen zu ab. In diesem Befund kommt die verschiedene Empfindlichkeit der Körner innerhalb einer Emulsion zum Ausdruck. Die großen Körner werden infolge ihrer größeren Empfindlichkeit zuerst, d. h. bereits bei geringen Belichtungen, die kleinen Körner erst bei stärkeren Belichtungen entwickelt, so daß die mittlere Kornmasse nach höheren Belichtungen zu abnimmt. Hiermit ist eine Aussage über die Verteilung der Empfindlichkeit auf die Körner gemacht.

In den vorstehend besprochenen Versuchen von MEIDINGER ist die Abhängigkeit des entwickelten Silbers von dem photolytisch gebildeten Silber (latentes Bild) gewissermaßen indirekt bestimmt, da nicht das Silber des latenten Bildes direkt, sondern mit Hilfe der von EGGERT und NODDACK gefundenen Quantenausbeute 1 ermittelt wurde: Es wurden die absorbierten $h\nu$ je Korn gemessen und hieraus, da 1 $h\nu$ einem Ag-Atom entspricht, auf die Masse des latenten Bildes geschlossen. Dieser Weg mußte eingeschlagen werden, da die Masse des latenten Bildes im unteren und mittleren Teil der Schwärzungskurve bei normalen gereiften Emulsionen zu gering ist, als daß sie irgendwie quantitativ bestimmt werden könnte.

Es läßt sich jedoch auch ein Vergleich zwischen direkt titriertem latentem Bild und entwickeltem Silber im unteren und mittleren Teil der S-Kurve ermöglichen, wenn zu den Untersuchungen eine völlig ungereifte unempfindliche Emulsion herangezogen wird. Diesen Weg beschritt neuerdings TOLLERT (*1*). Es gelang ihm bei einer Schicht, ähnlich der LIPPMANN-Platten[1], fast über die ganze Schwärzungskurve das latente Bild direkt zu titrieren.

Die Herstellung der Emulsion geschah folgendermaßen:

Zur Lösung I

3000 g Wasser
250 g Gelatine
36 g KBr 35° C

wird Lösung II:

500 g Wasser
50 g $AgNO_3$ 35° C

in einem Guß zugefügt und noch 5 Minuten bei 35° C digeriert. Die Emulsion wird ausgegossen und erstarren gelassen, geschnitten und ca. 1 Stunde gewässert. Sie wurde auf Platten 18 × 24 gegossen.

Vor der Belichtung wurden die Platten 10 Minuten in 0,2proz. $NaNO_2$-Lösung (als Bromakzeptor) gebadet und dann getrocknet. Dies geschah, um für ein größeres Belichtungsgebiet die etwa eintretende Rekombination der Spaltprodukte, Brom und Silber, zu verhindern und um eine gleichmäßige Zunahme des photolytisch gebildeten Silbers zu bewirken.

Die Daten der Emulsion, wie Bromsilbermenge · cm^{-2}, Kornzahl · cm^{-2} usw. sind in Tabelle 165 zusammengestellt:

Tabelle 164. Daten einer LIPPMANN-Emulsion. (Zu Tab. 165.)

Kornzahl · cm^{-2}	$5{,}2 \cdot 10^{12}$
Bromsilbermenge · cm^{-2}	$0{,}55 \cdot 10^{-3}$ g
Mittlere Kornmasse	$1{,}05 \cdot 10^{-16}$ g
Mittlerer Korndurchmesser	$3 \cdot 10^{-2}$ [?] μ
Schwellenwert, Lumensek · cm^{-2}	ca. 1

[1] LIPPMANN-Platten. — So benannt nach ihrer speziellen Verwendungsfähigkeit für Farbenaufnahmen nach dem LIPPMANN-Verfahren (hierüber dieses Handbuch Bd. 2 [?], S. 219 [?]). Entsprechend den Erfordernissen dieses Verfahrens müssen die Emulsionen Körner haben, die kleiner als die Lichtwellenlängen sind. Die Körner sind daher ultramikroskopisch. (Man spricht auch von „kornlosen" Platten.)

(Die Kornzahl · cm^{-2} wurde durch Zählung im Dunkelfeldkondensor bei 10^4facher Verdünnung der Emulsion ermittelt.)

Belichtet wurde mit dem Licht der Linie 436 mμ der Hg-Lampe. Die eingestrahlte Energie wurde mit Thermosäule und Galvanometer gemessen. Die photolytisch gebildeten Silbermengen, wurden nach der Methode von EGGERT und NODDACK bestimmt.

In Tabelle 164 und in Abb. 175 sind die Ergebnisse von TOLLERT enthalten.

Tabelle 165. Abhängigkeit des direkt titrierten, photolytisch gebildeten Silbers, des entwickelten Silbers bzw. der entwickelten Dichte von der eingestrahlten Lichtmenge bei einer sehr unempfindlichen (LIPPMANN-Schicht ähnlichen) Emulsion.

λ = 436 mμ. — Entwicklung: 6 Minuten Rodinal 1:20 (18° C). (S. auch Text.)

hν (436 mμ) eingestrahlt $cm^{-2} \cdot sek^{-1}$	Photolytisch gebildetes Silber (latentes Bild) Ag (titriert) $g \cdot cm^{-2}$	Ag (titriert) Atome · cm^{-2}	Ag (titriert) Atome pro Korn	Entwickeltes Silber Dichte D	Ag (titriert) $g \cdot cm^{-2}$
0	$2{,}14 \cdot 10^{-7}$ $2{,}45 \cdot 10^{-7}$	$1{,}28 \cdot 10^{15}$	$2{,}46 \cdot 10^{8}$	0,06 0,06	$0{,}57 \cdot 10^{-6}$ $0{,}40 \cdot 10^{-6}$
$0{,}34 \cdot 10^{15}$	$2{,}47 \cdot 10^{-7}$ $2{,}12 \cdot 10^{-7}$	$1{,}28 \cdot 10^{15}$	$2{,}46 \cdot 10^{8}$	0,26 0,30	$1{,}14 \cdot 10^{-6}$ $2{,}01 \cdot 10^{-6}$
$0{,}68 \cdot 10^{15}$	—	—	—	0,60 0,58	$3{,}50 \cdot 10^{-6}$ $3{,}16 \cdot 10^{-6}$
$1{,}35 \cdot 10^{15}$	(4,60)	—	—	1,00 0,90	$6{,}20 \cdot 10^{-6}$ $6{,}46 \cdot 10^{-6}$
$1{,}68 \cdot 10^{15}$	$2{,}37 \cdot 10^{-7}$ $2{,}50 \cdot 10^{-7}$	$1{,}36 \cdot 10^{15}$	$2{,}61 \cdot 10^{8}$	—	—
$2{,}70 \cdot 10^{15}$	(9,70)	—	—	1,75 1,60	$10{,}14 \cdot 10^{-6}$ $10{,}64 \cdot 10^{-6}$
$5{,}40 \cdot 10^{15}$	$2{,}10 \cdot 10^{-7}$ $2{,}00 \cdot 10^{-7}$	$1{,}20 \cdot 10^{15}$	$2{,}29 \cdot 10^{8}$	2,16 2,18	$12{,}94 \cdot 10^{-6}$ $14{,}30 \cdot 10^{-6}$
$10{,}80 \cdot 10^{15}$	$2{,}29 \cdot 10^{-7}$ $2{,}44 \cdot 10^{-7}$	$1{,}36 \cdot 10^{15}$	$2{,}61 \cdot 10^{8}$	2,69 2,69	$16{,}68 \cdot 10^{-6}$ $16{,}80 \cdot 10^{-6}$
$21{,}60 \cdot 10^{15}$	$3{,}01 \cdot 10^{-7}$ $3{,}06 \cdot 10^{-7}$	$1{,}70 \cdot 10^{15}$	$3{,}26 \cdot 10^{8}$	2,71 2,46	$19{,}04 \cdot 10^{-6}$ $19{,}40 \cdot 10^{-6}$
$30{,}38 \cdot 10^{15}$	$4{,}31 \cdot 10^{-7}$ $4{,}08 \cdot 10^{-7}$	$2{,}36 \cdot 10^{15}$	$4{,}51 \cdot 10^{8}$	—	—
$43{,}20 \cdot 10^{15}$	$4{,}22 \cdot 10^{-7}$ $4{,}70 \cdot 10^{-7}$	$2{,}63 \cdot 10^{15}$	$4{,}85 \cdot 10^{8}$	2,71 2,91	$19{,}88 \cdot 10^{-6}$ $19{,}69 \cdot 10^{-6}$
$63{,}60 \cdot 10^{15}$	$5{,}46 \cdot 10^{-7}$ $4{,}95 \cdot 10^{-7}$	$2{,}91 \cdot 10^{15}$	$5{,}56 \cdot 10^{8}$	—	—
$86{,}40 \cdot 10^{15}$	$7{,}22 \cdot 10^{-7}$	$4{,}05 \cdot 10^{15}$	$7{,}74 \cdot 10^{8}$	2,01 2,01	$19{,}38 \cdot 10^{-6}$ $20{,}45 \cdot 10^{-6}$
$172{,}80 \cdot 10^{15}$	$9{,}96 \cdot 10^{-7}$	$5{,}60 \cdot 10^{15}$	$10{,}67 \cdot 10^{8}$	2,66 2,91	$20{,}00 \cdot 10^{-6}$ $21{,}52 \cdot 10^{-6}$
$345{,}60 \cdot 10^{15}$	$15{,}37 \cdot 10^{-7}$ $14{,}90 \cdot 10^{-7}$	$8{,}47 \cdot 10^{15}$	$16{,}19 \cdot 10^{8}$	2,91 2,66	$18{,}76 \cdot 10^{-6}$ $16{,}26 \cdot 10^{-6}$
$564{,}40 \cdot 10^{15}$	$21{,}58 \cdot 10^{-7}$ $21{,}08 \cdot 10^{-7}$	$11{,}97 \cdot 10^{15}$	$22{,}88 \cdot 10^{8}$	—	—

Man ersieht aus Tabelle 165 im Verein mit Abb. 175, wie die Masse des latenten Bildes mit der eingestrahlten Lichtmenge und die entwickelte Silbermenge mit der Masse des latenten Bildes stetig wächst.

Von dem Lichtwert $10{,}8 \cdot 10^{15}$ ($h\nu$) · cm^{-2} an zu kleinen Lichtmengen bleibt die nachweisbare Menge Lichtsilber konstant ($2{,}3 \cdot 10^{-7}$ g Ag · cm^{-2}) und ändert sich auch nicht bei dem Lichtwert 0. Dieser Befund erklärt sich aus dem Verhalten der Gelatine, eine gewisse Menge des beim Fixieren gebildeten Silbernatriumthiosulfates zurückzuhalten. Diese adsorbierte Menge läßt sich nur schwer herauswaschen, so daß sie mit titriert wird. Macht man die Annahme, daß die Entwicklungsfähigkeit des photolytisch gebildeten Silbers von dem

Lichtwert $10{,}8 \cdot 10^{15}$ ($h\nu$) an abwärts sich entsprechend dem Verlauf der für die höheren Belichtungswerte gefundenen Kurve ändert, so läßt sich aus dem entwickelten Silber das Lichtsilber berechnen. Auf diese Weise ließe sich die Kurve des photolytisch gebildeten Silbers auf den Wert Null extrapolieren. (Unterhalb der Horizontalen verlaufender Zweig der Kurve I in Abb. 175.)

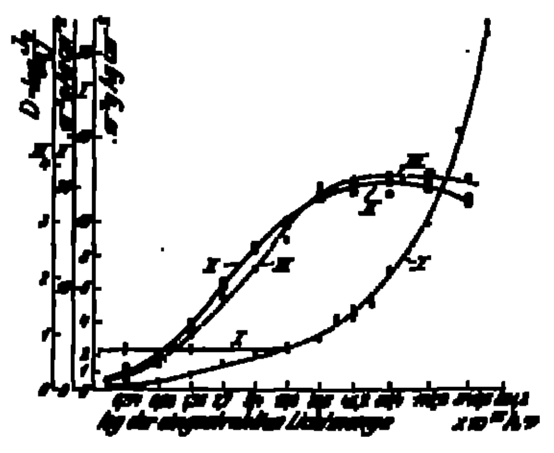


Abb. 175. Abhängigkeit des latenten, photolytisch gebildeten Silbers (Kurve I), des entwickelten Silbers (Kurve II) und der entwickelten Dichte (Kurve III) von der eingestrahlten Lichtmenge bei einer sehr unempfindlichen, ungereiften LIPPMANN-Emulsion. (Vgl. Tabelle [illegible].)

Bei Anwendung der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren konnte AKHURST (2) ebenfalls die Masse des latenten Bildes bis in Belichtungsgebiete, die dem normalen Teil der Schwärzungskurve entsprechen, verfolgen. Auch AKHURST fand eine Zunahme des latenten Lichtes entsprechend dem Charakter der Kurve I in Abb. 175.

Aus den im Abschnitt Entwicklung (S. 233) bereits mitgeteilten Versuchsresultaten lassen sich über das Problem der Empfindlichkeitsverteilung in den Kornklassen noch weitere Aussagen machen.

Wie aus Abb. 176, die in etwas anderer Betrachtungsweise (Abszisse: Korngrößen; Ordinate: Prozent entwickelte Körner) Abb. 150 wiedergibt, ersichtlich ist, sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Tabellen 162 und 163 die großen Körner in einer Emulsion die empfindlicheren gegenüber den kleineren Körnern.

Abb. 176. Prozent entwickelte Körner in Abhängigkeit von der Korngröße bei verschiedenen (1—11) Belichtungsstufen ([illegible]). (Vgl. Tabelle 147, S. 234.)

Aus diesen Beobachtungen folgt im Verein mit der oben gegebenen Definition für die Empfindlichkeit eines Korns bzw. Keims, daß die großen Körner auch die größeren Reifkeime besitzen müssen. Diese Folgerung wird experimentell gestützt durch den Befund, daß bei kleineren Belichtungen durch die Chromsäurebehandlung die großen Körner weniger in ihrer Empfindlichkeit gedrückt werden als die kleinen. Abb. 177, welche den Befund illustrieren soll, ist wieder in veränderter Betrachtungsweise (entsprechend Abb. 176) aus Abb. 160 (S. 239) gewonnen.

Offenbar bieten also die Keime der größeren Körner der Chromsäure größeren Widerstand, d. h. sie haben eine größere Masse.

Daß sich die Unterschiede zwischen großen und kleinen Körnern bei großen Belichtungen mehr oder weniger ausgleichen, ist bei den gegebenen Vorstellungen einleuchtend.

Auch die Versuchsergebnisse über die Zahl der Entwicklungsansatzstellen der Körner in Abhängigkeit von der Belichtung, wie sie durch die Abb. 153 und 154 dargestellt werden, stützen die Anschauung, daß die größeren Körner die größeren Reifkeime besitzen. Bei kleinen Belichtungen ergibt sich, daß die großen Körner relativ zu den kleinen Körnern unverhältnismäßig mehr Entwicklungszentren aufweisen. Erst bei großen Belichtungen stehen die Zahlen der Entwicklungszentren der Körner im Verhältnis ihrer Oberflächen. Hieraus folgt, daß die Reifkeime der großen Körner weniger Lichtsilber anzulagern brauchen als die der kleineren Körner, um entwicklungsfähige Keime zu bilden.

Bedenkt man noch, daß die Lichtabsorption am Korn — der Quantenvorstellung entsprechend — als eine Trefferwahrscheinlichkeit aufzufassen ist, wobei die Körner als Scheiben und die Lichtquanten als einzelne diskrete Geschosse aufzufassen sind, so ergeben sich für die Empfindlichkeit bzw. Entwickelbarkeit eines Korns die zwei wichtigen Faktoren:

1. Die Größe der Reifkeime,
2. Die Trefferwahrscheinlichkeit der Lichtquanten bezüglich des Korns.

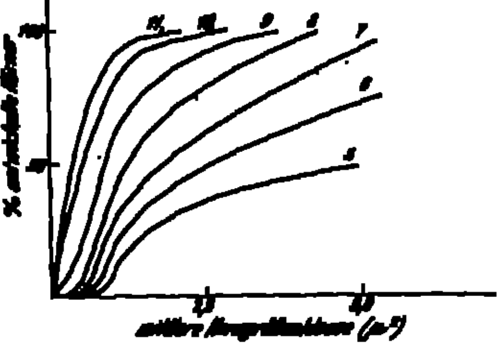


Abb. 177. Prozent entwickelte Körner in Abhängigkeit von der Korngröße bei verschiedenen (3—11) [illegible]. — Mit [illegible] behandelte Schicht. ([illegible].) (Vgl. Tabelle 1[illegible], S. [illegible]; die Belichtungen entsprechend den Stufen 4, 5, 7 … Verhalten sich zu denen der Abb. 176 wie 4 : 1.)

Diese beiden Faktoren erklären hinreichend die in der Mehrzahl experimentell gefundene größere Empfindlichkeit der größeren Körner relativ zu den kleineren Körnern in einer Emulsion. Nicht abhängig ist offenbar die Empfindlichkeit der einzelnen Korngrößenklassen von der Zahl der Reifkeime je Quadratzentimeter Oberfläche der Körner, denn diese ist den Abb. 153 und 154 entsprechend für alle Korngrößenklassen einer Emulsion konstant: Das Verhältnis der Zahlen der Entwicklungszentren zweier verschieden großer Körner ist bei hohen Belichtungen proportional der Oberfläche der Körner. Außerdem beeinflußt offenbar die Zahl der Reifkeime bzw. der Entwicklungsansatzstellen je Korn nur die Entwicklungsgeschwindigkeit des Korns und nicht seine Entwickelbarkeit. Bei Ausentwicklung hat aber die Entwicklungsgeschwindigkeit gegenüber der Entwickelbarkeit für die Empfindlichkeit des Korns eine völlig untergeordnete Bedeutung.

Zur Charakterisierung des Reifzustandes der Körner kann vielleicht zweckmäßig der Begriff der kritischen Quantenzahl eingeführt werden. Unter der kritischen Quantenzahl ist die Zahl der Quanten bzw. Silberatome zu verstehen, die notwendig ist, um ein Korn bzw. einen Reifkeim des Korns zu einem entwicklungsfähigen Keim zu gestalten.

Hervorzuheben ist, daß nach diesen Betrachtungen Körner verschiedener Emulsionen zu vergleichen sind, da die kritische Quantenzahl eine Empfindlichkeitsdefinition im absoluten Energiemaß ist. In den Unterschieden der kritischen Quantenzahl ist der Unterschied sowohl der Körner innerhalb einer Emulsion, als auch der Körner verschiedener Emulsionen zu sehen. Es ist daher nach diesen Vorstellungen der experimentelle Befund, daß die Korngröße allein nicht für die Empfindlichkeit einer Emulsion ausschlaggebend ist, vorher-

zusehen. Wie oben gezeigt, wird die Kornempfindlichkeit durch die Größe des Korns (die Trefferwahrscheinlichkeit) und durch den Reifzustand (die kritische Quantenzahl) bedingt. Es kann somit eine Emulsion mit großen Körnern in niedrigem Reifzustand unempfindlicher sein als eine Emulsion mit kleinen Körnern in hohem Reifzustand.

Wieweit sich in der kritischen Quantenzahl die Auswirkung von Reifzuständen der Körner, wie sie sich z. B. aus Adsorptionserscheinungen u. a. m. (vgl. Kap. II, A, b, S. 11, 17) ergeben, bemerkbar macht, ist bis jetzt noch nicht festzustellen, da diese Einflüsse bisher noch in keiner Weise einer Messung oder näheren quantitativen Definition zugänglich.

Geht man nach der vorstehenden Betrachtung der **Empfindlichkeit** bzw. **Entwickelbarkeit des einzelnen Korns** zu der **Summation aller Körner** einer Emulsion, also zu der **Schwärzungskurve** der Emulsion über, so ist zunächst aus dem bereits Gesagten ersichtlich, daß sich die endgültige, quantitative Ausdeutung der Schwärzungskurve einer Emulsion infolge der in ihrer Entstehung begründeten Zusammensetzung aus Körnern der verschiedensten Empfindlichkeitsklassen sehr schwierig gestaltet. Die verschiedenen Bemühungen, eine allgemeingültige mathematische Formulierung der Schwärzungskurve zu finden, sind daher bis jetzt ohne Erfolg gewesen.

Dagegen ist es möglich, eine Formel aufzustellen, welche die Schwärzungskurve gleichartiger Körner, also z. B. die Kurve einer Korngrößenklasse einer Emulsion annähernd wiedergibt. Sie entspricht dem Ansatz:

$$\frac{dz}{ds} = K(N - z),$$

wobei z die Anzahl entwickelter Körner bei

s, den von der Schicht absorbierten Quanten,

N die Gesamtzahl aller vorhandenen Körner und

K eine Konstante bedeutet.

Durch Integration von 0 bis s ergibt sich:

$$z = N(1 - e^{-Ks})$$

bzw.

$$z = 100(1 - e^{-Ks}),$$

wenn z die Prozente entwickelter Körner darstellt.

Dies ist die Grundformel, welche in allen Formeln, welche bisher u. a. von Svedberg (*5*), Silberstein (*5*), Silberstein (*9a*) und Trivelli, Toy (*1*) und Noddack (*1*) aufgestellt wurden, wiederkehrt. Die Anwendungsweise der einzelnen Forscher besteht nur in einer verschiedenen, näheren Charakterisierung der Konstanten K, die natürlich von großem Interesse ist. Diese Konstante K ist gewissermaßen die Proportionalitätskonstante zwischen Entwickelbarkeit und absorbierter Lichtmenge. In ihr ist also auch die kritische Quantenzahl enthalten. Setzt man K sinngemäß umgekehrt proportional der kritischen Quantenzahl, so ergibt sich, wie ohne weiteres ersichtlich ist, daß, je kleiner die kritische Quantenzahl ist, also je empfindlicher die Körner sind, um so steiler die Schwärzungskurve ansteigen muß, wie es auch den experimentellen Befunden der Abb. 176 und 177 entspricht.

Jedoch kann die der obigen Gleichung entsprechende Kurve immer nur eine reine Exponentialkurve sein. Die Kurven der Abb. 176 und 177 zeigen aber ebenfalls — wenn auch in schwächerem Maße — den den Emulsionsschwärzungskurven eigentümlichen Durchhang im unteren Teil. Sie sind also ebenfalls keine reinen Exponentialkurven. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß die Kurven nicht für Körner genau gleicher Größen, sondern bestimmter Korngrößen**intervalle** (Korngrößenklassen) gelten.

Die Deutung des Durchhanges, des superproportionalen Anstiegs der Schwärzungskurven der Emulsionen ergibt sich, wenn schon eine mathematische Formulierung bisher nicht möglich war, folgendermaßen:

Die Korngrößen verteilen sich innerhalb einer Emulsion, wie aus Kapitel A, c, Nr. 7, S. 30 ff. ersichtlich ist, gemäß komplizierter Wahrscheinlichkeitsfunktionen. Der Anstieg der Kornzahl von größeren Körnern nach kleineren zu ist in jedem Falle superproportional (vgl. die Abb. 11—16, S. 31 ff.), d. h. es sind, wenn a Körner der Größe a vorhanden sind, mehr als $2a$ Körner der Größe $\frac{a}{2}$ vorhanden usf. Wird die — wie oben gezeigt — experimentell begründete Annahme gemacht, daß die Reifkeime der Körner ungefähr proportional der Korngröße wachsen, so ergibt sich, daß z. B. durch ein absorbiertes Quant ($h\nu$) je Korn a Körner, durch zwei absorbierte Quanten je Korn jedoch mehr als $2a$ Körner, durch drei ($h\nu$) mehr als $3a$ Körner usf. entwickelbar werden. Die Zahlen der entwickelten Körner müssen also superproportional mit der Belichtung ansteigen. Hinzu kommt, daß die **Quantentrefferwahrscheinlichkeit je Korn bei geringen Belichtungen ebenfalls superproportional ansteigt.**

Sobald jedoch die Belichtungen so stark werden, daß die Quantentrefferzahlen der Körner größere Durchschnittszahlen sind, gleichen sich die Unterschiede der einzelnen Kornklassen, wie leicht einzusehen ist, aus. Der Anstieg der entwickelten Schwärzung bzw. der Körner mit der Belichtung folgt unter diesen Bedingungen annähernd der Exponentialfunktion. In logarithmischer Darstellung entspricht der Anstieg einer geraden Linie, also dem mittleren Teil der Schwärzungskurve.

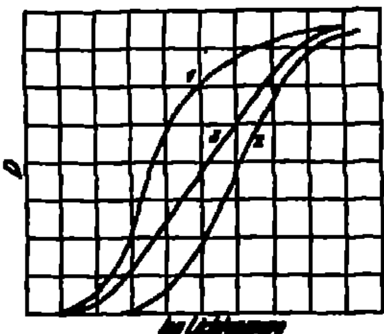


Abb. 178. 1 = Schwärzungskurve empfindlicher Kornart. 2 = Schwärzungskurve unempfindlicher Kornart. 3 = Schwärzungskurve resultierend aus 50% Dichte der Kurve 1 + 50% Dichte der Kurve 2. (Siehe auch Text.)

Die geschilderten Vorstellungen erhellen schließlich noch die experimentellen Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen **Korngrößenverteilung und Gradation einer Emulsion.** Wie in Nr. 7, Tabelle 13, S. 35 gezeigt, verläuft die Schwärzungskurve einer Emulsion im allgemeinen um so flacher, je verschiedener die Korngrößen der Emulsion sind. Eine derartige Schwärzungskurve entsteht also, entsprechend den vorstehend erläuterten Befunden, durch Überlagerung verschiedener Schwärzungskurven, die an sich durchaus nicht flach zu sein brauchen, jedoch in ihrer Schwelle sehr verschieden sind. Eine derartige Überlagerung führt immer zu einer flachen Kurve, und zwar um so mehr, je größer der Empfindlichkeitsunterschied (kritische Quantenzahl) der einzelnen Kornarten ist, oder — da die Empfindlichkeit eine Funktion der Korngröße ist — je größer die Korngrößenunterschiede innerhalb der Emulsion sind.

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 178 die resultierende Schwärzungskurve konstruiert, wenn sich die Kurven zweier verschiedener Kornklassen, von denen jede mit 50% an der Gesamtkornzahl beteiligt ist, überlagern.

Zugleich ist ersichtlich, daß offenbar durch verschiedenartige Körner die praktisch erstrebenswerte Schwärzungskurve mit langem geradlinigem Teil und sehr abgestufter, weicher Gradation erzielt wird. —

An den geradlinigen, mittleren Teil der Schwärzungskurve, dem Gebiet der normalen Exposition entsprechend, schließt sich das Gebiet der Über-

exposition mit dem umbiegenden Teil der Schwärzungskurve an. Dieses Umbiegen könnte auf ein Verarmen der Schicht an entwicklungsfähigem Bromsilber zurückgeführt werden. Doch wurde oben gezeigt, daß bei den Belichtungen, die der neutralen Zone der Schwärzungskurven entsprechen (vgl. Abb. 110, S. 174), erst ca. 80—90% aller Körner entwickelt werden (Tabellen 162 und 163). Diese Grenze der maximal entwickelbaren Dichte ist stark abhängig von der Intensität der auffallenden Lichtstrahlung (vgl. S. 209), wie ja überhaupt die Intensität offenbar starken Einfluß auf den Aufbau und somit die Entwickelbarkeit des latenten Bildes hat (vgl. hierüber Kapitel II, C, d, S. 238 ff.). Der obere Teil der Schwärzungskurve wird also offenbar schon durch Verhältnisse hervorgerufen, die später sogar ein Zurückgehen der entwickelbaren Schwärzung, die Solarisation, herbeiführen (vgl. dagegen die Beobachtungen bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren; Nr. 87, S. 287).

Solarisation. Die Solarisation ist durch viele Theorien zu deuten versucht worden.

Zuerst hat ABNEY (5) eine Erklärung zu geben versucht, die auch von ENGLISCH (2) vertreten worden ist. Es wurde angenommen, daß bei sehr starken Belichtungen das Subhaloid des latenten Bildes durch Oxydation in ein schwerer reduzierbares Oxyhaloid übergeht. Abgesehen davon, daß heute allgemein die Subhaloidtheorie verlassen worden ist (vgl. S. 111 ff.), hat V. SCHUMANN (2) die Solarisation im Vakuum und im Wasserstoff beobachtet. Die Theorie ABNEYS ist daher als widerlegt zu betrachten.

Weiterhin ist die durch Lichtwirkung verminderte Quellbarkeit der Gelatine zur Erklärung der Solarisation herangezogen worden. SHEPPARD (14, 138) und MEES zeigten jedoch, daß die Kinetik der Vorgänge in gehärteten und ungehärteten Schichten kaum verschieden ist und daß die Härtung der Gelatine durch — selbst sehr starke — Lichtwirkung kaum feststellbar ist. Außerdem konnten SCHAUM (5) und BRAUN Solarisation an bindemittelfreien Schichten nachweisen.

Eine dritte Möglichkeit, die Solarisation zu deuten, liegt in der Annahme einer Wirkung des bei der primären Photolyse abgespaltenen Broms.

PRECHT (2) nahm an, daß das Brom auf den Entwickler wirkt. Dagegen dürfte, wie zuerst STERRY (1) fand, das Auftreten der Solarisation auch bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren sprechen.

Dagegen wird die Theorie, daß das freie, abgespaltene Brom das photolytisch gebildete Ag zu AgBr zurückbildet und die so herbeigeführte Verminderung des latenten Bildes — die Solarisation — verursacht, von LÜPPO-CRAMER (13; vgl. auch 17, 585), EDER (10), SCHWARZ (1) und STROCK gegenwärtig vertreten (**Regressionstheorie**).

In neuester Zeit ist von EGGERT (vgl. z. B. [15]) und NODDACK und ihrer Schule, und zwar vor allem von SCHUSTERIUS (1) sowie — unabhängig von diesem — von ARENS (1) auf Grundlage der **Koagulationstheorie** des latenten Bildes und der neueren Anschauungen über den Entwicklungsvorgang die Koagulationstheorie der Solarisation aufgestellt worden. Entsprechend dieser Theorie wird die Solarisation durch die verminderte Entwickelbarkeit der großen Keime des latenten Bildes, wie sie bei starken Belichtungen entstehen, erklärt. Die großen Keime entstehen durch Koagulation der photolytisch gebildeten Ag-Atome. Die dadurch verminderte katalytische Wirkung der Entwicklungszentren (infolge der verminderten aktiven Oberfläche) setzt die Entwicklungsgeschwindigkeit herab.

Beide Theorien, **Regressionstheorie** und **Koagulationstheorie**, werden gegenwärtig vertreten. Im folgenden wird zunächst das Wesen der Solarisation

beschrieben. An der Fähigkeit, die beobachteten Tatsachen über die Solarisation zu erklären, kann der Wert der einzelnen Theorie gemessen werden (vgl. auch Nr. 83, S. 260).

Die Solarisation in Abhängigkeit von der Entwicklung. Um den Einfluß der Entwicklung auf den Eintritt der Solarisation zu untersuchen, wurden in einem Röhrenphotometer von SCHEFFERS (*1*, 118) verschiedene Platten mit gleichartiger Emulsion gleichartig belichtet und mit verschiedenen Entwicklern entwickelt.

Erstens wurde der Alkaligehalt, der ja von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirksamkeit eines organischen Entwicklers ist, im Metolentwickler variiert. Es zeigte sich, daß in jedem Fall die gleiche Anzahl von Punkten solarisiert war, sofern nur genügend lange entwickelt wurde. Als Untersuchungsmaterial fanden zwei technische Emulsionen (Agfa-„Reproduktion" und Agfa-„Spezial") eine unempfindliche, photomechanische und eine hochempfindliche Porträtemulsion Verwendung (vgl. Tabelle 107, S. 179).

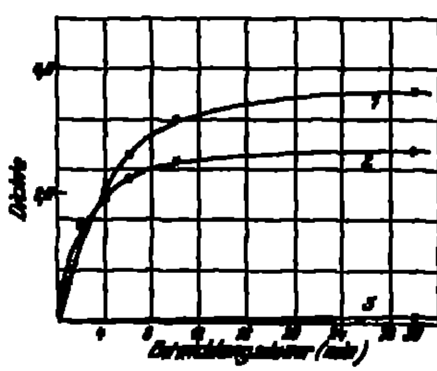


Abb. 179. Zeitlicher Entwicklungsverlauf einer normal belichteten (1) und einer solarisierten (2) Schicht. S = Schleierkurve.

Zweitens wurden die Entwicklersubstanzen variiert. Es ergab sich, daß bei Ausentwicklung mit

Metol, Hydrochinon, Glyzin,
Pyrogallol und Eisenoxalat

die gleiche Anzahl von Photometerfeldern solarisiert erschien. Insbesondere tritt auch in allen Fällen die Solarisation bei der gleichen Photometerstufe, also bei der gleichen Belichtung, ein.

Wird nicht ausentwickelt, so ergibt sich eine Abhängigkeit des Solarisationsbeginnes von der Entwicklungsdauer. Durch eine Gegenüberstellung der zeitlichen Entwicklungskurve einer normalen und einer solarisierten Schicht lassen sich die hier obwaltenden Verhältnisse anschaulich demonstrieren (Abb. 179).

Bei kurzen Entwicklungszeiten weist also die solarisierte Schicht der normal belichteten Schicht gegenüber etwas höhere Dichten auf. Mit fortschreitender Entwicklungsdauer werden jedoch die Dichten der solarisierten Schicht überholt. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Solarisation um so markanter hervortritt, je länger entwickelt wird, bis schließlich bei völliger Ausentwicklung der maximale Unterschied zwischen normaler Schicht und solarisierter Schicht erreicht wird. Für die Gestalt der Schwärzungskurve im Solarisationsgebiet besagt das, daß der Solarisationsast der S-Kurve bei geringen Entwicklungszeiten schwächer, bei längeren stärker abfällt; am stärksten bei Ausentwicklung der normalen Belichtungen (vgl. hierzu auch Abb. 107, S. 260).

In der Praxis entsprechen diese Verhältnisse der bekannten Tatsache, daß beim Entwickeln solarisierter Bilder zuerst ein dünnes Negativ erscheint, welches bei fortdauernder Entwicklung in ein Positiv umschlägt.

Von einem definierten Solarisationsbeginn kann nach diesen Befunden nur bei Ausentwicklung der Schichten gesprochen werden. Anderenfalls erscheint der Eintritt der Solarisation z. B. durch jede Verzögerung der Entwicklung, sei es durch Zusatz von Bromkalium oder durch Verdünnen des Entwicklers, beeinflußbar (vgl. z. B. EDER [?]).

Die Erscheinung der Solarisation tritt bei allen Arten der Entwicklung, sowohl bei der chemischen Entwicklung wie auch bei der physikalischen Ent-

wicklung, vor und nach dem Fixieren auf. SCHEFFERS (*1*, 115) stellte vergleichende Messungen über die Lichtmengen, die für den Eintritt der Solarisation bei chemischer und bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren notwendig sind, an. Als physikalischer Entwickler diente ein Quecksilberbromidentwickler entsprechend der Vorschrift auf S. 203. Die folgende Zusammenstellung gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 166. Zur Solarisation einer Emulsion (Agfa-Spezial) erforderliche, relative Lichtmengen bei chemischer und physikalischer Entwicklung (nach dem Fixieren).

Sensitometerstreifen Nr.	Entwicklung		Fixierung	Zur Solarisation erforderliche Lichtmenge
	Art	Dauer		
1	chem.	8 Min.	10 Min.	1
2	phys.	2 Std.	1,5 Std. in 0,5proz. $Na_2S_2O_3$	950
3	phys.	2 Std.	1,5 Std. in 0,5proz. $Na_2S_2O_3$, 0,2proz. NaOH	33

Um die Solarisation bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren herbeizuführen, sind also im allgemeinen wesentlich größere Lichtmengen erforderlich als bei chemischer Entwicklung. Der Unterschied in den Belichtungen kann durch Anwendung von alkalischem Fixiersalz verringert werden (Sensitometerstreifen 3).

Das Zurückbleiben der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren hinter der chemischen Entwicklung ist auf eine teilweise Vernichtung der Silberkeime durch das Fixiersalz zurückzuführen (vgl. S. 203). Der Alkalizusatz wirkt neutralisierend und verhindert so die Auflösung der Silberkeime des latenten Bildes (vgl. auch Tabelle 84, S. 133).

Die Abhängigkeit der Solarisation von der Intensität der auffallenden Strahlung lassen die Abb. 193a (S. 293), 208 und 209 (S. 298) erkennen. Bei hohen Intensitäten tritt die Solarisation stärker hervor als bei kleinen Intensitäten. Dieser Einfluß ist besonders groß bei der hochempfindlichen Agfa-Extra-Rapid-Platte (Abb. 193a), geringer bei der mittelempfindlichen Kine-Positiv-Emulsion (Abb. 210) und kaum noch wahrzunehmen bei der unempfindlichen Diapositiv-Emulsion (Abb. 208).

Nähere Angaben über die Verhältnisse im Solarisationsgebiet bei der physikalischen Entwicklung sind im Abschnitt Nr. 87, S. 287 zu finden.

Die Solarisation in Abhängigkeit von der Strahlenart. Die Solarisation ist nicht an bestimmte Strahlenarten gebunden. Sowohl Licht jeden Spektralgebietes (sofern es absorbiert wird), als auch Röntgenstrahlen (s. SCHAUM [*5*]), α-Strahlen (s. PRZIBRAM [*1*]), β-Strahlen (s. W. BOTHE [*1*]), Kathodenstrahlen (s. JACOBSOHN [*1*]) oder Kanalstrahlen (s. WIEN-HARMS [*1*, 468]) rufen Solarisation hervor. Über Solarisation und HERSCHEL-Effekt s. S. 321.

Die Solarisation in Abhängigkeit vom Emulsionstyp. Weitgehend abhängig ist der Eintritt der Solarisation vom Emulsionstyp. Allgemeine Regeln lassen sich mit Bestimmtheit bisher nicht aufstellen. In vielen Fällen wird jedoch beobachtet, daß die grobkörnigen Emulsionen eher, d. h. bei geringeren Überbelichtungen, solarisieren als feinkörnige Emulsionen (s. LÜPPO-CRAMER [*17*, 691] vgl. auch die Abb. 193a [S. 293], 208 und 210 [S. 298]). Zahlen der zur Solarisation erforderlichen Lichtmengen für zwei verschiedene Emulsionen sind in Tabelle 107, S. 179 erwähnt.

SHEPPARD (s. S. 21) fand, daß durch Zusatz größerer Mengen Reifsubstanz (Gelatine X, Thioharnstoff usw.) die Solarisation (unter gleichzeitiger Verschleierung) gefördert wird.

Die direkte Schwärzung und die Solarisation. Eine Begleiterscheinung der Solarisation ist im allgemeinen die direkte Schwärzung, das Anlaufen der

Schichten (vgl. hierüber II, B, γ, S. 139). Es kann die Regel aufgestellt werden, daß bei ein und derselben Emulsion Beginn der direkten Schwärzung und Eintritt der Solarisation ungefähr zusammenfallen. SCHEFFERS (1, 115) konnte zeigen, daß durch Erwärmen belichteter Sensitometerstreifen oder auch durch Erwärmen der Streifen während des Belichtens die direkte Schwärzung gefördert wird. So wurde z. B. durch Erwärmen eines belichteten Sensitometerstreifens in einer lichtdichten Metallkassette mit der BUNSEN-Flamme die Grenze der direkten Schwärzung um den Faktor 4 nach geringeren Belichtungen hin verschoben (vgl. hierzu die Beobachtungen von LORENZ und HIEGE an Kristallschmelzen, Nr. 46, S. 139).

Werden die Schichten mit irgendwelchen Salzen (z. B. $NaNO_2$), Farbstoffen usw. behandelt, so lassen sich über den Zusammenhang zwischen der Masse des photolytisch gebildeten Silbers (des latenten Bildes) und der direkten Schwärzung relativ zu unbehandelten oder anders behandelten Schichten keinerlei Aussagen machen. Wie im Abschnitt Nr. 47 (S. 142) dargelegt wurde, wird die direkte Schwärzung durch Salze, Farbstoffe usw. derart beeinflußt, daß von zwei verschieden behandelten Schichten die stärker direkt geschwärzte Schicht geringere Mengen photolytisch gebildeten Silbers enthalten kann als die weniger stark angelaufene Schicht. Abgesehen davon, daß der Zusammenhang zwischen direkter Schwärzung und Solarisation überhaupt nur wenig exakt definiert ist, sind Folgerungen auf die Solarisation aus der direkten Schwärzung bei vorbehandelten Schichten daher mit Vorbehalt aufzufassen und als nicht eindeutig anzusehen.

Die Verschiebung des Eintritts der Solarisation. Eine Verschiebung des Solarisationsbeginnes auch bei Einhaltung der — wie oben gezeigt — zur Ausschaltung von Entwicklungseinflüssen notwendigen Ausentwicklung ist durch Anwesenheit verschiedener Agenzien in der Schicht möglich.

So wird ein Hinausschieben der Solarisation zu höheren Belichtungen erzielt durch Behandlung der Schichten mit:

1. $NaNO_2$, Na_2SO_3
2. HNO_3
3. CrO_3
4. $(NH_4)_2S_2O_8$

Am weitgehendsten von diesen Mitteln wirkt das Nitrit, welches selbst bei vielfachen Überbelichtungen den Eintritt der Solarisation völlig vermeiden läßt (s. ABNEY [5a, 20], LÜPPO-CRAMER [1, 388] und LUGGIN [1]). AXEMS (1, 341) fand z. B., daß zur Solarisation einer in Nitrit gebadeten Schicht die ca. 10^4fache Lichtmenge relativ zur normalen Schicht notwendig ist.

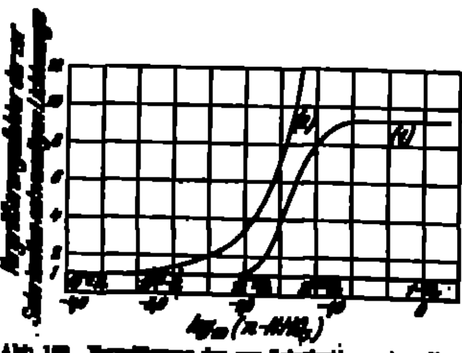


Abb. 180. Vergrößerung der zur Solarisation notwendigen Lichtmenge durch Einwirkung von Salpetersäure auf das latente Bild. Kurve 1: Chemische Entwicklung. Kurve 2: Physikalische Entwicklung.

Die Wirkungsweise der Salpetersäure ist von SCHEFFERS (1, 117) sowohl bei chemischer Entwicklung als auch bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren untersucht worden (Abb. 180).

Wie aus Abb. 180 ersichtlich ist, erreicht bei chemischer Entwicklung die Wirkung der Salpetersäure bei einer Konzentration von n/10 eine Grenze, während bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren bei einer Konzentration < n/10 HNO_3 keine Solarisation mehr eintritt. Bei der chemischen Entwicklung wurden die Sensitometerstreifen nach dem Belichten in der Salpetersäure gebadet, gewässert,

getrocknet und entwickelt. Bei physikalischer Entwicklung wurde belichtet, fixiert (5 proz. $Na_2S_2O_3$ + 0,2 proz. NaOH), gewässert, in der Säure gebadet (10 Minuten), wieder gewässert, getrocknet und schließlich physikalisch (Vorschrift auf S. 203, mit $HgBr_2$) entwickelt. — Ähnlich wie die Salpetersäure wirken Chromsäure (s. EDER [9, 331]) und $(NH_4)_2S_2O_8$ (s. SCHAUM [6] und BRAUN).

Gefördert, also nach geringeren Belichtungen hin verschoben, wird die Solarisation durch

1. Temperaturerhöhung bei oder nach der Belichtung der Schicht (vgl. SCHIEFFERS [1, 118]).

2. Zusatz von kolloidem Silber zur Schicht (CAREY-LEA [3], LÜPPO-CRAMER [8] und SCHIEFFERS [1, 119]).

SCHIEFFERS erhielt durch Erwärmung von Sensitometerstreifen nach der Belichtung eine Verlagerung des Solarisationsbeginnes um den Faktor 5 nach kleineren Belichtungen hin.

Mikroskopische Beobachtungen; quantitative Untersuchung der Schwärzungskurve im Solarisationsgebiet und Masse des latenten Bildes im Solarisationsgebiet. Für das Wesen der Solarisation sind offenbar folgende Fragen von größter Wichtigkeit:

1. Steigt die Zahl der entwickelten Körner im Gebiet der Solarisation weiter an?

2. Nimmt die entwickelte Silbermenge im Solarisationsgebiet zu?

Aus den Messungen von SCHIEFFERS, die in den Abb. 115 und 118 bzw. Tabellen 108 und 109 (S. 177 ff.) wiedergegeben sind, ist zu entnehmen, daß im Solarisationsgebiet

1. die Zahl der entwickelten Körner nahezu gleich der bei der maximalen Schwärzung bleibt,

2. die entwickelte Silbermenge abnimmt.

Durch Kombination beider Ergebnisse folgt notwendig, wie auch die mikroskopische Betrachtung sowie das Aussehen der solarisierten Schichten in der Durchsicht zeigt, daß die Körner im Zustand der Anentwicklung bleiben, also nicht durchreduziert werden. Daher steigt die Deckkraft des entwickelten Silbers im Gebiet der Solarisation. An Schichten aus peptisiertem Bromsilber machten ARENS (12, 231) und KIPPHAN gleiche Beobachtungen.

Im Abschnitt Nr. 43, S. 131 war bereits gefunden, daß im Solarisationsgebiet die photolytisch gebildete Silbermenge (das latente Bild) proportional mit der Zahl der eingestrahlten bzw. absorbierten Quanten ($h\nu$) ansteigt, wie im Gebiet der normalen Exposition. Wie die Tabellen 85—87, S. 133 zeigen, tritt bei sehr starken Belichtungen eine Abnahme der Quantenausbeute infolge Rekombination der gebildeten Silberatome mit dem frei gemachten Brom zu AgBr ein. Diese Rückvereinigung kann durch Baden der Schicht in $NaNO_2$-Lösung verhindert werden.

In Abb. 181 ist für zwei Emulsionen der Verlauf der Photolyse der normalen Schicht und der in Nitrit gebadeten Schicht gegenübergestellt. Die Kurven sind aus den Daten der Tabelle 11[1] einer Arbeit von BOGNER (11, 312) und NODDACK (Agfa-„Spezial" und -„Reproduktion") gewonnen. Der Solarisationsbeginn dieser Emulsionen liegt nach Tab. 107, S. 179 bei $1 \cdot 10^{14}$ bzw. $0{,}5 \cdot 10^{14}\ h\nu \cdot cm^{-2}$. Wie aus der Abb. 181 zu ersehen ist, beginnt die Wirkung des Nitrits erst bei einer Belichtung von $3 \cdot 10^{16}\ h\nu \cdot cm^{-2}$, also bei einer ca. 300mal höheren Belichtung als dem Solarisationsbeginn der normalen Schichten entspricht. Es tritt also offenbar auch erst bei diesem 300mal größeren als zum Solari-

[1] Ungefähr entsprechend der Tabelle 85, S. 133.

[Solarisation]seintritt erforderlichen Belichtungen die Rekombination des Silbers des latenten Bildes zu AgBr ein.

Weiter fand TOLLERT (1) (vgl. Abb. 175, S. 267) bei einer LIPPMANN-Emulsion und ARENS (3) (s. auch Nr. 67, S. 287) bei physikalischer Entwicklung von Schichten aus peptisiertem Bromsilber (in beiden Fällen kann die Masse des latenten Bildes bis hinunter zu normalen Belichtungen gemessen werden), daß die Masse des latenten Bildes im Solarisationsgebiet größer ist als im Gebiet der normalen Belichtung.

Theorien der Solarisation. Die wesentlichen Charakteristika der Solarisation sind mit dem Vorstehenden gegeben. Es ist nunmehr zu untersuchen, wie die Erscheinungen am einheitlichsten gedeutet werden können.

Wie bereits oben dargelegt, kommen zur Deutung der Solarisation zwei Theorien:

die ältere Regressionstheorie vereint mit der Übersättigungstheorie der Entwicklung (vgl. S. 244) und

die neuere Koagulationstheorie bzw. die katalytische Theorie der Entwicklung (vgl. S. 246 ff.) in Betracht.

Abb. 181. Anstieg der Masse des latenten Bildes mit der Belichtung bei normaler und solarisierter Schicht.

Als experimentum crucis für die Regressionstheorie (vgl. EDER [20a]) gilt die Verzögerung des Eintritts der Solarisation durch Baden der Schicht in Nitritlösung. Durch diesen Effekt soll entsprechend der Theorie am überzeugendsten bewiesen werden, daß durch Absorption des freien Broms, d. h. durch Verhinderung der Regression des latenten Bildes zu AgBr die Solarisation praktisch aufgehoben wird. Kann nun weiter die Regressionstheorie auch noch manche anderen Beobachtungen über die Solarisation erklären, so z. B. die Unabhängigkeit des Eintritts der Solarisation von Entwicklersubstanz, von der Strahlenart, die Abhängigkeit der Solarisationsfähigkeit von der Korngröße (verschiedene topographische Verteilung des photolytisch gebildeten Silbers bei großen und kleinen Körnern (LÜPPO-CRAMER [15]), Beeinflussung der Solarisation durch Zufügen von kolloidalem Silber zur Schicht, so steht doch mit den meisten anderen, und zwar mit den eindeutigsten Beobachtungen bzw. Messungen die Theorie in Widerspruch.

Nach der Regressionstheorie ist nicht einzusehen, daß Salpetersäure, welche doch in keiner Weise das latente Bild an Masse verstärken kann, die Solarisation hinausschiebt, oder daß Temperaturerhöhung, durch welche keine Verminderung der Masse des latenten Bildes bewirkt werden kann, die Solarisation begünstigt.

Wird mit LÜPPO-CRAMER (15) angenommen, daß im wesentlichen nur das an der Oberfläche der Körner befindliche latente Bild der Regression unterliegt, so ist schwer vorstellbar, daß auch bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren Solarisation eintritt. Denn nach dem Fixieren sollte das vorher im Innern des Korns befindliche und jetzt freigelegte Silber in reichem Maße Entwicklungskeime entsprechend der Silberkeimtheorie liefern können.

Eine grundlegende Beobachtung über die Entwickelbarkeit normal belichteter Bromsilberkörner ist die Feststellung, daß jedes anentwickelte Korn auch durchentwickelt wird (vgl. S. 229). Wenn nun die Masse des latenten Bildes durch Rekombination des Ag zu AgBr im Solarisationsgebiet verringert würde, so sollte sich dies dahin auswirken, daß in der solarisierten Schicht weniger Körner entwickelt werden. Die Messungen ergaben jedoch den völlig abweichenden Befund: Die Zahl der entwickelten Körner steigt auch im Solarisationsgebiet schwach an, jedoch werden die Körner nicht mehr durchentwickelt.

Das eigentliche Experimentum crucis der Regressionstheorie, nämlich die Bestimmung der Masse des latenten Bildes in Abhängigkeit von der aufgewandten bzw. absorbierten Lichtmenge, steht schließlich ebenfalls in krassem Widerspruch zu der Theorie: Im Solarisationsgebiet steigt die photolytisch gebildete Silbermenge noch völlig ohne jede nachweisliche Regression an; erst bei 100mal stärkeren Belichtungen als zur Herbeiführung der Solarisation notwendig ist, beginnt eine schwache Regression, die jedoch niemals so stark wird, daß die photolytisch gebildete Silbermenge abnimmt oder gar unter die der maximal entwickelten Schwärzung entsprechenden sinkt. Nach diesen Befunden wird auch der Einwand hinfällig, daß nur das Oberflächensilber der Körner der Regression unterliegt (vgl. LÜPPO-CRAMER [13]) und daß nur im Innern der Körner die Masse des latenten Bildes zunimmt.

Die neuere Koagulationstheorie der Solarisation erweist sich dagegen als wesentlich leistungsfähiger in der Deutung der einzelnen Experimentalergebnisse. Hiernach muß auch, und zwar in besonders ausgeprägter Weise, wie es beobachtet wurde, bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren Solarisation auftreten. Die Wirkung der Salpetersäure kann durch Peptisation der koagulierten Silberatome und die Wirkung der Erwärmung durch Beförderung der Koagulation der Ag-Atome gedeutet werden. Mit allen anderen Erscheinungen, die mit Hilfe der Regressionstheorie gedeutet werden konnten, steht die Koagulationstheorie ebenfalls nicht in Widerspruch. Die Zählungen der entwickelten Körner und die Titration der Masse des latenten sowie des entwickelten Bildes bestätigen die Theorie, wie überhaupt die Vorstellung der verzögerten bzw. gehemmten Entwicklung in Übereinstimmung mit den Tatsachen die Grundlage der Koagulationstheorie bildet.

Im Zusammenhang mit den neueren Anschauungen über das Wesen des Entwicklungsvorganges ergibt sich die Solarisation zwanglos als ein Phänomen, welches bei extremen Belichtungsbedingungen eintreten muß. Insofern ist die Koagulationstheorie keine speziell zur Deutung der Solarisation aufgestellte Theorie, sondern nur eine Folgerung aus der Entwicklungstheorie für extrem hohe Belichtungsgebiete.

Noch nicht näher untersucht im Sinne der Koagulationstheorie ist die Wirkung des Nitrits. Man könnte annehmen, daß das Nitrit dispergierend auf die Keime des latenten Bildes wirkt. Daß tatsächlich das Silber in Gegenwart von Nitrit in anderem Verteilungszustand ausgeschieden wird als in reinem AgBr, zeigen die Versuche von MUTTER an bindemittelfreiem AgBr (vgl. Tabelle 90, S. 142). Bei physikalischer Entwicklung wies ARENS an Emulsionen aus peptisiertem Bromsilber nach, daß in nitrithaltigen Schichten im Gegensatz zu nitritfreien Schichten im Solarisationsgebiet die Zahl der entwickelten Körner nicht abnimmt und auf die Weise die Solarisation verhindert wird (vgl. S. 287).

Bestimmtes läßt sich jedoch über die Funktionen des Nitrits in der Schicht bisher nicht aussagen.

Die direkte Bestätigung der Vorstellungen, welche der Koagulationstheorie zugrunde liegen, konnte schließlich durch den Nachweis erbracht werden, daß künstlich erzeugte kolloidale Silberteilchen verschiedener Dispersität den Reduktionsprozeß von Silbersalzen ($AgNO_3$) tatsächlich entsprechend der Theorie verschieden stark katalysieren, und zwar sowohl in wäßriger Lösung als auch in Gelatineschichten (vgl. S. 263). Die Solarisation, d. h. der obere Teil der S-Kurve, konnte auf diese Weise künstlich nachgeahmt werden (vgl. Abb. 167, S. 260).

86. Die Schwärzungskurve der Röntgenstrahlen, α-Strahlen und β-Strahlen. Wie die Schwärzungskurven in Nr. *55*, S. 173 und in Nr. *56*—*58*, S. 181 ff. zeigen, unterscheiden sich die Kurven der Lichtstrahlen, Röntgenstrahlen, α-Strahlen und β-Strahlen prinzipiell in ihren unteren Teilen. Betrachtet man die numerischen Darstellungen der Kurven, da bei logarithmischer Darstellung die charakteristischen Anfänge verzerrt werden, so ergibt sich bei Lichtstrahlen ein superproportional ansteigender unterer Ast, bei Röntgenstrahlen und β-Strahlen ein proportional ansteigender unterer Kurvenast und bei den α-Strahlen ein exponentiell ansteigender Kurvenbeginn. Offenbar besagt dies, daß im unteren Teil der Lichtkurve eine Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion zum Ausdruck kommt, während sich bei der Röntgenstrahlen- bzw. β-Strahlenkurve die Auswirkung einer derartigen Funktion wesentlich abschwächt, um schließlich bei der α-Strahlenkurve weitgehend zu verschwinden.

Wie im vorstehenden (s. S. 270) dargelegt wurde, wird die Wahrscheinlichkeitsfunktion in die Schwärzungskurve durch die verschiedenartige Empfindlichkeit der einzelnen Kornklassen einer Emulsion hineingetragen. Die Empfindlichkeit der einzelnen Körner ist wie die Korngrößenfrequenz in einer Emulsion nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilt. Da die empfindlichsten Körner bereits bei Absorption von 1 Lichtquant ($h\nu$) bzw. durch Bildung von 1 Ag-Atom entwickelbar gemacht werden können, so muß bis zu Belichtungen, bei denen die Quantentrefferzahl je Korn einen größeren Durchschnittswert darstellt, die Zahl der entwickelbaren Körner superproportional entsprechend einer Wahrscheinlichkeitsfunktion ansteigen. Sobald ein je nach dem Emulsionstyp, d. h. Reifungsgrad, genügend großer Mittelwert für die Quantentrefferzahl je Korn erreicht ist, nimmt der Verlauf der Kurve exponentiellen Charakter an.

Wird nun die Schwärzungskurve durch eine Strahlenart erzeugt, deren einzelne Elementarenergie je Korn nicht 1 Ag-Atom, sondern sehr viele Ag-Atome frei macht, so ist der Zustand, der einer großen Zahl Lichtquantentreffer je Korn entspricht, gleich von vornherein vorhanden, die Differenziertheit der einzelnen Körner bezüglich ihrer Empfindlichkeit wird ausgeglichen und der superproportionale Anstieg muß fortfallen bzw. der exponentielle Anstieg muß von Anfang an einsetzen. Solche Kurven würden also den Röntgenstrahlen- und α-Strahlenkurven entsprechen.

Es ließ sich zeigen (Tabelle 167, S. 280), daß die Röntgenstrahlen je absorbiertes Röntgenquant ($h\nu$) an **einem** Korn ca. 1000 Ag-Atome frei machen, und daß die α-Strahlen ca. 50000 Ag-Atome, die sich auf 1—15 Bromsilberkörner verteilen, bilden. An dem geradlinigen Anstieg der Röntgenstrahlenkurven (auch im unteren Teil) läßt sich erkennen, daß die 1000 Ag-Atome, die ein Röntgenquant am Korn bildet, noch nicht völlig die Wahrscheinlichkeitsfunktion ausschalten können, während die ca. 10000 Ag-Atome je Korn infolge des Treffers eines α-Teilchens den nahezu reinen exponentiellen Anstieg herbeiführen. Das heißt mit anderen Worten: Die 10000 Ag-Atome je Korn genügen bei (praktisch) allen Korngrößenklassen, um das Korn entwickelbar zu machen. Diese Folgerung ist von Eggert (7, 753) und Luft direkt experimentell be-

wiesen worden, indem der mittlere Kornabstand in der entwickelten α-Strahl-Kornreihe mit dem in der unentwickelten Schicht verglichen wurde und in beiden Fällen der mittlere Kornabstand (2,8 μ in der α-Strahlenkette, 2,9 μ in der unentwickelten Emulsion) gefunden wurde.

Durch die Tatsache, daß ein Röntgenquant oder ein α-Strahl an einem Korn 1000 und mehr Ag-Atome bildet, wird auch weiter erklärlich, warum die Schwärzungskurven dieser Strahlen sich sogleich hinter dem Nullpunkt des Koordinatenkreuzes erheben, während die Lichtkurven eine mehr oder minder großen „Schwellenwert" aufweisen. Die tausend und mehr Ag-Atome je Korn entsprechend einem Röntgenquant bzw. α-Strahl genügen in vielen Fällen, das Korn entwickelbar zu machen, während dies bei 1 Ag-Atom entsprechend einem Lichtquant durchaus nicht der Fall ist.

Wie ersichtlich, ist für die vorstehenden Betrachtungen von Bedeutung, daß ein Röntgenquant bzw. α-Strahl an einem Korn eine große Zahl von Silberatomen frei macht. Es wäre denkbar, daß z. B. 1 Röntgenquant die 1000 Ag-Atome an 1000 Körner bildet. In diesem Fall müßte die prinzipielle Form der Röntgenstrahlenkurve wenig verschieden von der der Lichtstrahlen sein.

Diese Verteilung der durch Röntgenquanten und α-Strahlen gebildeten Ag-Atome auf die Bromsilberkörner ist von EGGERT (*16, 17, 18*) und NODDACK durch Vergleich der absorbierten Röntgenquanten bzw. α-Strahlen mit der Zahl der entwickelten Körner ermittelt worden. Die Ergebnisse der Titration der je Röntgenquant bzw. α-Strahl frei gemachten Silbermenge sind bereits im Abschnitt Nr. 45 (Tabelle 90, S. 187) besprochen worden. Daselbst ist auch über die Messung der Absorption der Röntgenquanten und die Zählung der absorbierten α-Strahlen nachzulesen.

Die folgende Tabelle 167 gibt die Ergebnisse für den Quotienten der Zahlen

entwickelte Körner : absorbierte Röntgenquanten

bei verschiedenen Emulsionen wieder. Man erkennt, daß im Mittel von einem Röntgenquant ein Bromsilberkorn entwickelbar gemacht wird (Tabelle 167, Spalte 4). Die 1000 von einem Röntgenquant frei gemachten Ag-Atome befinden sich daher auf einem AgBr-Korn.

Die Zahl der von einem α-Teilchen in der Schicht entwickelbar gemachten Körner läßt sich sehr leicht bestimmen, da die Bahn eines α-Teilchens durch eine Kette entwickelter Körner in der Schicht deutlich bei mikroskopischer Beobachtung erkennbar ist. Je nach der Halogensilberkonzentration in der Schicht zählt eine solche Kette zwischen 1—15 entwickelte Körner (technische Schichten). In den Mikrophotogrammen Abb. 182 und 183 sind die Ketten der entwickelten Körner, die von den einzelnen schräg einfallenden α-Teilchen herrühren, deutlich sichtbar.

Die Zahl der Körner, welche ein α-Teilchen in Form der in Abb. 182 und 183 sichtbaren Ketten entwickelbar macht, ist proportional der Energie des α-Strahls. (NB.: In ein und derselben Emulsionsschicht!) MÜHL (*1, 2*) konnte nachweisen, daß die Zahl der entwickelten Körner einer Kette bzw. deren mittlere Länge proportional der Restreichweite (d. h. der Energie der α-Strahlen beim Austritt aus dem Präparat — Bremsung durch den Luftweg vom Präparat bis zur photographischen Schicht) der α-Strahlen ist. In Abb. 184 sind solche Messungen wiedergegeben. Die geradlinige Kurve strebt also für die Länge einer Punktreihe einer Reichweite von 3,8 cm, der Anfangsreichweite der verwendeten α-Strahlen des Poloniums, zu. (Reichweite in der Schicht 23 μ; s. MÜHL [2].)

Die dargelegten Anschauungen über die Entstehung der prinzipiellen Form der Schwärzungskurven der Röntgen- und α-Strahlen sind durch weitere vergle-

Tabelle 167. Die Anzahl entwickelter AgBr-Körner in Abhängigkeit von der Zahl absorbierter Röntgenquanten bei verschiedenen Emulsionen.

Filmart	Anzahl absorbierter Quanten cm^{-2}	Anzahl entwickelter Körner je qcm, abzüglich der Schleierkörner	Gezählte Körner pro absorb. $h\nu$	Beobachter
Agfa-Röntgenfilm	$1{,}7 \cdot 10^5$	$26{,}8 \cdot 10^5 - 25{,}4 \cdot 10^5 = 1{,}4 \cdot 10^5$	0,8	E. u. N.
		$42{,}6 \cdot 10^5 - 38{,}7 \cdot 10^5 = 3{,}9 \cdot 10^5$	2,3	
		$60{,}8 \cdot 10^5 - 54{,}9 \cdot 10^5 = 5{,}9 \cdot 10^5$	3,5	
	$1{,}7 \cdot 10^5$	$22{,}6 \cdot 10^5 - 20{,}7 \cdot 10^5 = 1{,}9 \cdot 10^5$	1,1	
		$33{,}1 \cdot 10^5 - 26{,}2 \cdot 10^5 = 6{,}9 \cdot 10^5$	4,0	
Agfa-Zahnfilm	$1{,}7 \cdot 10^5$	$10{,}2 \cdot 10^5 - 8{,}2 \cdot 10^5 = 2{,}0 \cdot 10^5$	1,2	E. u. N.
		$14{,}9 \cdot 10^5 - 13{,}3 \cdot 10^5 = 1{,}6 \cdot 10^5$	0,9	
		$11{,}0 \cdot 10^5 - 7{,}7 \cdot 10^5 = 3{,}3 \cdot 10^5$	1,9	
	$0{,}85 \cdot 10^5$	$16{,}2 \cdot 10^5 - 15{,}4 \cdot 10^5 = 0{,}8 \cdot 10^5$	1,0	
		$23{,}6 \cdot 10^5 - 21{,}8 \cdot 10^5 = 1{,}8 \cdot 10^5$	2,1	
Agfa-Röntgenfilm	$0{,}6 \cdot 10^6$	$3{,}6 \cdot 10^6 - 2{,}4 \cdot 10^6 = 1{,}2 \cdot 10^6$	2,0	H.
	$2{,}4 \cdot 10^6$	$4{,}4 \cdot 10^6 - 2{,}4 \cdot 10^6 = 2{,}0 \cdot 10^6$	0,83	H.
	$9{,}6 \cdot 10^6$	$6{,}3 \cdot 10^6 - 2{,}4 \cdot 10^6 = 3{,}9 \cdot 10^6$	0,40	H.
	$0{,}6 \cdot 10^6$	$1{,}8 \cdot 10^6 - 1{,}5 \cdot 10^6 = 0{,}3 \cdot 10^6$	0,50	B.
	$9{,}6 \cdot 10^6$	$6{,}8 \cdot 10^6 - 1{,}5 \cdot 10^6 = 5{,}3 \cdot 10^6$	0,55	B.
	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}5 \cdot 10^6 - 1{,}6 \cdot 10^6 = 0{,}9 \cdot 10^6$	2,0	H.
	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}0 \cdot 10^6 - 1{,}6 \cdot 10^6 = 1{,}4 \cdot 10^6$	1,3	H.
	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}8 \cdot 10^6 - 2{,}4 \cdot 10^6 = 0{,}4 \cdot 10^6$	1,4	N.
	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}8 \cdot 10^6 - 2{,}4 \cdot 10^6 = 1{,}4 \cdot 10^6$	1,3	N.
	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}4 \cdot 10^6 - 2{,}1 \cdot 10^6 = 0{,}3 \cdot 10^6$	1,1	B.
	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}8 \cdot 10^6 - 2{,}1 \cdot 10^6 = 1{,}7 \cdot 10^6$	1,6	B.
Agfa-Kinepositivfilm	$12{,}0 \cdot 10^6$	$7{,}7 \cdot 10^6 - 2{,}1 \cdot 10^6 = 5{,}6 \cdot 10^6$	0,47	B.
	$24{,}0 \cdot 10^6$	$10{,}6 \cdot 10^6 - 3{,}1 \cdot 10^6 = 7{,}5 \cdot 10^6$	0,31	B.
	$12{,}0 \cdot 10^6$	$10{,}3 \cdot 10^6 - 3{,}6 \cdot 10^6 = 6{,}7 \cdot 10^6$	0,56	B.
	$24{,}0 \cdot 10^6$	$13{,}8 \cdot 10^6 - 3{,}6 \cdot 10^6 = 10{,}2 \cdot 10^6$	0,43	E.
	$0{,}6 \cdot 10^6$	$1{,}9 \cdot 10^6 - 1{,}2 \cdot 10^6 = 0{,}7 \cdot 10^6$	1,1	H.
	$9{,}6 \cdot 10^6$	$4{,}2 \cdot 10^6 - 1{,}2 \cdot 10^6 = 3{,}0 \cdot 10^6$	0,31	H.
Hauff-Ultrarapid	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}2 \cdot 10^6 - 1{,}7 \cdot 10^6 = 0{,}5 \cdot 10^6$	1,7	H.
	$1{,}1 \cdot 10^6$	$2{,}6 \cdot 10^6 - 1{,}7 \cdot 10^6 = 0{,}9 \cdot 10^6$	0,8	H.
	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}8 \cdot 10^6 - 2{,}5 \cdot 10^6 = 0{,}3 \cdot 10^6$	1,0	N.
	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}8 \cdot 10^6 - 2{,}5 \cdot 10^6 = 1{,}3 \cdot 10^6$	1,2	N.
	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}8 \cdot 10^6 - 2{,}6 \cdot 10^6 = 0{,}2 \cdot 10^6$	0,7	E.
	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}2 \cdot 10^6 - 2{,}6 \cdot 10^6 = 0{,}6 \cdot 10^6$	0,5	E.

chende Beobachtungen des Verhaltens verschiedener Emulsionstypen den Licht- und den Röntgen- bzw. α-Strahlen gegenüber bestätigt worden. Wie oben (S. 278) gezeigt wurde, verschwinden den Röntgenstrahlen und α-Strahlen gegenüber die Unterschiede in der Empfindlichkeit der verschiedenen Körner. Hier spielt weniger die Zahl der Quantentreffer je Korn eine Rolle als vielmehr die Trefferwahrscheinlichkeit an sich. Dementsprechend sollte für die Empfindlichkeit einer Schicht Röntgenstrahlen oder α-Strahlen gegenüber vornehmlich die Konzentration der Bromsilberkörner in der Schicht und auch die Korngröße maßgeblich sein, entgegengesetzt zu den Verhältnissen bei Lichtstrahlen, wo der Reifungszustand für die Empfindlichkeit ausschlaggebend ist.

Daß die Tatsachen diesen Folgerungen entsprechen, wiesen für Röntgenstrahlen u. a. SHEPPARD (16) und TRIVELLI nach. Sie verglichen die desensibilisierende Wirkung der Chromsäure auf Bromsilbergelatineschichten bei Bestrahlung mit Licht und mit Röntgenstrahlen. Wie schon aus verschiedenen anderen, früheren Untersuchungen[1] bekannt war, kann die Chromsäure-

[1] Siehe S. 237.

behandlung gute Dienste bei der Untersuchung von Reifezuständen von Emulsionen leisten, indem sie offenbar die Reifkeime zerstört, ohne eine völlige Zerstörung der Schicht herbeizuführen.

Die Desensibilisierung geschah durch Baden der Schichten während 30 Min. in einer Lösung von 0,5% CrO_3 in 0,2% H_2SO_4. Nach dem Bad wurden die Platten gewässert und zur völligen Entfernung der CrO_3 mit $NaHCO_3$-Lösung behandelt.

In Tabelle 168 sind die Desensibilisationswirkungen der CrO_3-Behandlung Licht- und Röntgenstrahlen gegenüber bei verschiedenen Belichtungen und Entwicklungszeiten gegenübergestellt.



Abb. 158. Abb. 159.

Abb. 158 u. 159. Entwickelte Bromsilbergelatineschicht, auf die ein Bündel von α-Strahlen gewirkt hat. Jedem α-Teilchen entspricht eine Kette von [illegible] entwickelten Bromsilberkörnern. (Abb. 158 300fach; Abb. 159 1500fach.) (Aus Reinganum [16] und Kinoshita.)

Tabelle 168. Vergleich der Desensibilisierung $= \frac{\text{Dichte d. normalen Schicht}}{\text{Dichte d. desens. Schicht}}$ einer Emulsion für Licht- und Röntgenstrahlen durch CrO_3-Bad bei verschiedener Entwicklungsdauer. (2—32 Minuten.)

Weißes Licht						Röntgenstrahlen (= 0,28 ÅE)					
lg E	Desensibilisierung					lg E	Desensibilisierung				
	2 Min.	4 Min.	8 Min.	16 Min.	32 Min.		2 Min.	4 Min.	8 Min.	16 Min.	32 Min.
3,6	3,3	2,6	2,3	2,3	2,0	3,9	1,3	1,1	1,0	1,0	1,0
3,45	4,3	3,0	2,6	2,6	2,3	3,8	1,1	1,1	1,0	—	—
3,3	5,1	3,6	3,0	3,0	2,7	3,6	1,1	1,1	1,0	—	—
3,15	6,3	4,3	3,6	3,6	3,2	3,5	1,1	1,1	1,0	—	—
3,0	7,6	5,3	4,4	4,3	3,8	3,3	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1
2,85	9,8	6,5	5,6	5,4	4,7	3,2	1,1	1,1	1,0	—	—
2,7	11,7	8,4	7,5	7,2	6,1	3,0	1,0	1,1	1,0	—	—
2,55	15,1	11,3	10,8	10,4	8,5	2,85	1,0	1,1	1,0	—	—
2,4	27,1	16,3	16,1	14,7	13,0	2,7	0,9	1,1	1,0	—	—
2,25	35,3	24,8	25,4	24,7	23,1	2,6	0,8	1,1	1,0	1,3	—
						2,35	0,8	1,0	1,1	1,4	1,3

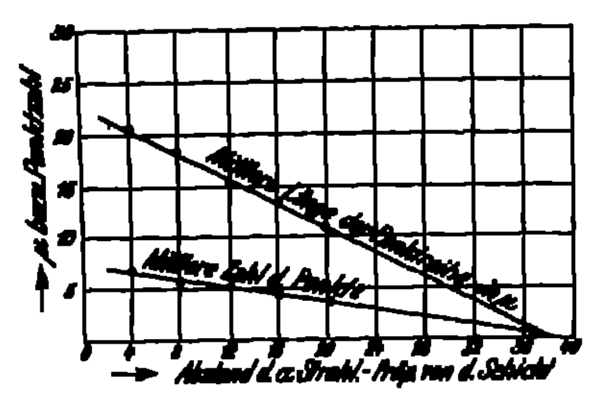


Abb. 184. Eindringtiefe der α-Strahlen in die photographische Schicht in Abhängigkeit des Abstandes des Präparates von der Schicht. (Po-Präparat.) (Punkte = entwickelte Körner.)

Die Zahlen der Tabelle 168 lassen deutlich erkennen, daß die Zerstörung der Reifkeime eine große Rolle für die Empfindlichkeit gegenüber Lichtstrahlen und praktisch keine Rolle gegenüber Röntgenstrahlen spielt.

Die vorherrschende Rolle der Korngröße (im Gegensatz zum Kornreifungszustand) für die Empfindlichkeit der Emulsionen gegenüber Röntgenstrahlen konnten Eggert (*18*) und Noddack näher beleuchten. Es wurden untereinander verglichen:

1. Eine Röntgenemulsion, grobkörnig, stark lichtempfindlich.
2. Eine Zahnfilmemulsion, grobkörnig, wenig lichtempfindlich.
3. Eine Kinepositivemulsion, kleinkörnig, mittellichtempfindlich.

Die Korngrößen der Emulsionen zeigen die Mikrophotogramme Abb. 185a–c.

Die Körner der entwickelten Schichten der hochempfindlichen und der mittelempfindlichen Emulsionen zeigen die Abb. 48 und 49.

Die Schwärzungskurven der drei Emulsionen mit Lichtstrahlen sind in Abb. 186 dargestellt.

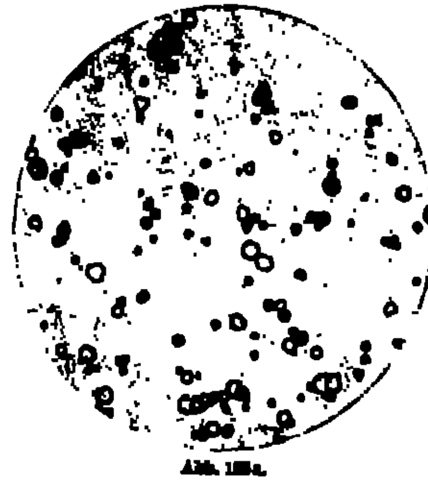


Abb. 185a.

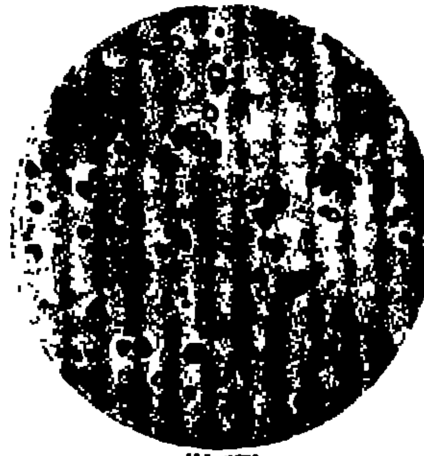


Abb. 185b.



Abb. 185c.

Mikrophotogramme unentwickelter Körner der zu Abb. 186 u. 187 gehörigen Emulsionen: a) Agfa-Röntgenfilm; b) Agfa-Zahnfilm; c) Agfa-Kinepositivfilm.

Dem **Licht** gegenüber verhalten sich also diese drei Emulsionen sehr verschieden. Besonders interessant ist der Vergleich der hochempfindlichen Röntgenfilmemulsion und der Zahnfilmemulsion. Hier liegt offenbar der Fall vor, daß bei ungefähr gleicher Korngrößenverteilung ein sehr verschiedener Reifezustand der Körner beider Emulsionen besteht. Der Reifezustand der relativ sehr kleinen Körner der Kinopositivemulsion muß erheblich höher liegen als der der Körner der Zahnfilmemulsion (vgl. S. 268, Empfindlichkeitsfaktoren eines Korns: 1. Trefferwahrscheinlichkeit [Größe des Korns], 2. Reifezustand).

Betrachtet man nun die Röntgenstrahlenschwärzungskurven dieser Emulsionen in Abb. 187, so erkennt man, daß hier, wie oben gefolgert wurde, tatsächlich die Lichtempfindlichkeit bzw. der Reifezustand der Körner eine völlig untergeordnete Rolle spielt. Die Emulsionen ordnen sich in ihrer Empfindlichkeit Röntgenstrahlen gegenüber allein entsprechend ihrer Korngröße bzw. ihrer Bromsilberkonzentration in der Schicht. Die beiden grobkörnigen Emulsionen, die in ihrer Lichtempfindlichkeit weit auseinanderlagen, verhalten

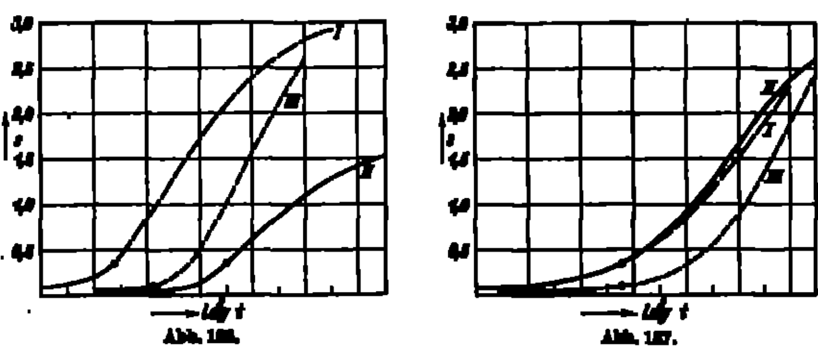


Abb. 186. Abb. 187.

Vergleichende Schwärzungskurven einiger photographischer Schichten mit Licht- und Röntgenstrahlen: Abb. 186. Lichtstrahlen. *I* = Agfa-Röntgenfilm. *II* = Agfa-Zahnfilm. *III* = Agfa-Kinopositivfilm. Abb. 187. *I*—*III* = dieselben mit Röntgenstrahlen. (Vgl. Abb. 185a—c.)

sich Röntgenstrahlen gegenüber völlig gleich, sowohl bezüglich Gradation als auch betreffs Schwellenempfindlichkeit. Die mittellichtempfindliche Kinopositivemulsion liegt infolge ihrer Feinkörnigkeit jetzt in der Röntgenstrahlenempfindlichkeit unter der der Zahnfilmemulsion.

Noch deutlicher treten diese Verhältnisse in einer Arbeit von Eggert (5) hervor, die sich direkt mit der Abhängigkeit der Röntgenempfindlichkeit von Emulsionen von der Korngröße befaßt. Es wurden sechs verschiedene Emulsionen gleicher Herstellungsart, jedoch mit sehr verschiedenen Korngrößen untersucht. Die mittleren Kornmassen, durch Kornzählung und Silberbestimmung ermittelt, sind an den numerischen Röntgenstrahlenschwärzungskurven dieser Emulsionen in Abb. 188 verzeichnet.

Die Kurven der Abb. 188 lassen qualitativ ohne weiteres eine Anordnung der Emulsionen in Reihenfolge ihrer Korngröße erkennen, und zwar ist die grobkörnigste Emulsion die empfindlichste, die feinkörnigste die unempfindlichste. Jedoch auch **quantitativ** ließ sich nachweisen, daß die resultierende Dichte bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf photographische Schichten vornehmlich eine Funktion der Masse der Bromsilberkörner ist. In diesem Fall muß die Dichte der Projektion der Körner, d. h. der Größe $m^{2/3}$ (vgl. Formel [3], S. 153) proportional sein (wobei die Körner als Würfel bzw. Kugeln angesehen werden, was allerdings den Tatsachen nur angenähert entspricht). Diese Folgerung läßt sich prüfen, wenn für eine konstante Schwärzung ($D = 2{,}0$) die zugehörigen

Daten wie Kornmasse und Energie bei den einzelnen Emulsionen untereinander verglichen werden. Dies ist in Tabelle 169 geschehen:

Tabelle 169. Vergleich der Bestrahlungsenergien (Röntgenstrahlen) zur Erzielung der Dichte $D = 2{,}0$ bei Schichten mit verschiedener Korngröße (vgl. Abb. 188).

Emulsion Nr.	[illegible] E	$\frac{E_n}{E_1}$	Kornmasse (m) g	$\frac{m_1}{m_n}$	$\left(\frac{m_1}{m_n}\right)^{2/3}$
1	1,5	1,0	$23{,}0 \cdot 10^{-13}$	1,0	1,0
2	3,3	2,2	$8{,}0 \cdot 10^{-13}$	2,9	2,2
3	4,0	2,7	$3{,}8 \cdot 10^{-13}$	6,1	3,4
4	11,4	7,6	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$	15,4	6,2
5	15,0	9,9	$0{,}9 \cdot 10^{-13}$	25,5	8,5
6	37,0	24,7	$0{,}52 \cdot 10^{-13}$	44,2	12,5

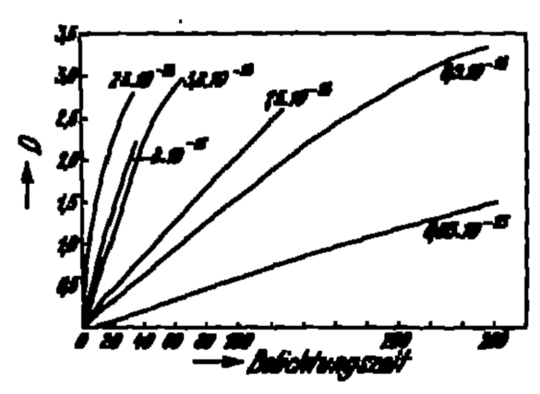


Abb. 188. [illegible]

Die Zahlen der Tabelle 169 lassen erkennen, daß der Ausdruck $\left(\frac{m_1}{m_n}\right)^{2/3}$ tatsächlich in erster Annäherung den Energiequotienten entspricht. Der herausfallende Wert von Emulsion Nr. 6 läßt sich durch fehlerhafte Bestimmung von m_6 erklären. Wahrscheinlich sind bei der geringen Korngröße beim Zählen eine Anzahl Körner übersehen worden, so daß also die Kornmasse eigentlich kleiner angesetzt werden müßte, wie es auch der Abweichung entspricht. Die übrigen Differenzen zwischen den Werten der Spalte 3 und 6 dürften in erster Linie auf die vereinfachende Annahme, daß die Körner Würfel bzw. Kugeln sind, zurückzuführen sein.

Im weitesten Maße unabhängig vom Reifzustand der Körner ist die Empfindlichkeit der Emulsionen auch α-Strahlen gegenüber. Hier führt sogar der Ansatz der Proportionalität zwischen Bromsilberkonzentration in der Schicht und Empfindlichkeit der Schicht zu annähernder Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

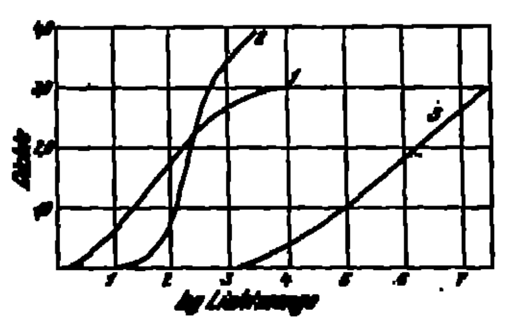


Abb. 189. [illegible] (Zum Vergleich zu Abb. 130, S. 185.)
Kurve 1: Agfa-„[illegible]“.
Kurve 2: Agfa-„[illegible]“.
Kurve 3: Sehr unempfindliche, ungereifte Platte.

MEIDINGER (1, 106) verglich nach diesen Gesichtspunkten die in Tabelle 3 (S. 10) charakterisierten drei Emulsionen in ihrem Verhalten gegenüber Licht- und α-Strahlen. Die Schwärzungskurven für Lichtstrahlen sind in Abb. 189 dargestellt.

Die Schwärzungskurven mit α-Strahlen sind bereits in Abb. 130 (S. 185) mitgeteilt.

Es wurde angenommen, daß der Weg eines α-Teilchens in der Schicht der Platte umgekehrt proportional der Dichte des von ihm durchsetzten Materials ist, und daß die dabei geleistete Arbeit immer dieselbe ist. Sind

A und A' die Arbeiten in zwei verschiedenen Schichten,

r und r' die mittleren Radien der als Kugeln angenommenen Bromsilberkörner,

n und n' die Anzahl der auf den Wegen in den Emulsionen vom α-Teilchen durchsetzten Körner,

K und K' die Proportionalitätsfaktoren für die Durchdringung von Gelatine und Bromsilber,

a und a' der Abstand zweier Bromsilberkörner,

so kann man setzen:

$$A = 2r \cdot K' \cdot n + a \cdot K \cdot n;$$
$$A' = 2r' \cdot K' \cdot n' + a' \cdot K \cdot n';$$
$$A = A';$$

folglich

$$\frac{n}{n'} = \frac{2r' + a'\frac{K}{K'}}{2r + a\frac{K}{K'}}; \tag{1}$$

und

$$\frac{K}{K'} = \frac{2(n \cdot r - n' \cdot r')}{n' \cdot a' - n \cdot a}. \tag{2}$$

Die Wirkung der α-Strahlen sollte proportional den Kornmassen m und m' gesetzt werden. Dann müssen die Dichten den Werten $m^{2/3}$ bzw. $m'^{2/3}$ proportional sein (vgl. Formel [5], S. 153), d. h. es muß sein:

$$D = \frac{n \cdot m^{2/3}}{n' \cdot m'^{2/3}} \cdot D', \tag{3}$$

wenn D und D' die Dichten für eine bestimmte Bestrahlung sind.

Die nötigen Versuchsdaten, wie Kornzahl je Quadratzentimeter, Silbermenge je Quadratzentimeter usw. sind aus der Tabelle 3 (S. 10) zu entnehmen. Die Körner der unempfindlichen Emulsion sind ultramikroskopisch. Bei ihrer Zählung mußte Dunkelfeldbeleuchtung angewandt werden.

Die Zahlen n und n', also die von einem α-Teilchen entwicklungsfähig gemachten Körner, wurden durch Auszählung im Mikroskop (vgl. Abb. 182 und 183) für Agfa-„Spezial" zu 7 und für -„Reproduktion" zu 12 ermittelt. Dadurch ist das Verhältnis $\frac{K'}{K}$ nach Gleichung (2) gegeben zu 0,8.

Mit Hilfe dieses Wertes ergibt sich das Verhältnis $\frac{n_U}{n_{Spez.}}$ aus (1) zu 4,0, d. h. es werden $4 \cdot 7 = 28$ Körner in der U-Platte von einem α-Strahl entwickelbar gemacht. Für $D = 0{,}65$ und 25 Minuten Bestrahlungsdauer bei „Spezial", sowie aus dem Massenverhältnis der Körner ergibt sich nach (3) für die U-Platte bei gleicher Bestrahlungsdauer die Dichte 0,15. Zwischen der experimentellen Bestimmung der Schwärzungskurve der Spezial- und der U-Platte lag eine Zeit von 80 Tagen. Bei einer Halbwertigkeit für die Abklingung des Po-Präparates von 140 Tagen ergibt sich somit ein Schwächungsfaktor von 0,6 für das Po-Präparat bzw. für die oben gefundene Dichte von 0,15. Es resultiert also die Dichte $9 \cdot 10^{-2}$. Die Werte für „Reproduktion" ergeben sich nach (3) mit Hilfe der zugehörigen Daten. (In Tabelle 170 sind auch die Werte bei Einsatz von $\frac{m}{m'}$ statt $\frac{m^{2/3}}{m'^{2/3}}$ angegeben.)

In Tabelle 170 sind die nach (3) theoretisch berechneten Werte der Dichten mit den experimentell gefundenen (Abb. 130, S. 185) verglichen und die relativen Empfindlichkeiten der drei Platten untereinander für Licht- und α-Strahlen gegenübergestellt.

Tabelle 170. Vergleichende Tabelle von drei in ihrer Korngröße und in ihrem Reifzustand sehr verschiedenen Emulsionen für ihre Empfindlichkeit gegen Licht- und α-Strahlen.

		„Spezial"	„Reproduktion"	U-Platte
Dichten bei einer Bestrahlungsdauer mit α-Strahlen von $t = 25$ Min.	gef.	0,65	0,35	0,09 (extrapol.)
	ber. $\frac{m^{2/3}}{m'^{2/3}}$	(0,65)	0,35	0,09
	ber. $\frac{m}{m'}$	(0,65)	0,33	0,02$_5$
Verhältnis der Bestrahlungszeiten für gleiche Dichten bei α-Strahlen. „Spezial = 1" . . .		1	1,8	43
Verhältnis der Bestrahlungszeiten für gleiche Dichten bei Lichtstrahlen. „Spezial = 1" . . .		1	15	1500

Man sieht, daß sich die Unterschiede von einigen Zehnerpotenzen in den Empfindlichkeiten für Licht bei α-Strahlen wesentlich verringern, und daß die Dichten nahezu proportional der Korngröße und der Bromsilberkonzentration in der Schicht sind.

Auch Eggert (7, 747) und Luft fanden, daß die Empfindlichkeit photographischer Schichten direkt proportional der Bromsilberkonzentration bzw. umgekehrt proportional der Verdünnung der Emulsionsschicht (mit Gelatine) ist. Sie fanden z. B. für eine Bestrahlungsdauer von 3,8 Minuten die Dichten:

0,66, 0,26, 0,08, 0,03, 0,01.

Diese Zahlen verhalten sich zueinander recht genau (umgekehrt) wie die zugehörigen Verdünnungen der Emulsion:

1 : 2,8 : 8 : 23 : 64.

Sehr ähnliche Verhältnisse, wie im vorstehenden für α-Strahlen beschrieben, sollten für H-Strahlen, erzeugt durch α-Strahlen aus Paraffin, gelten. Auch diese Strahlen rufen nämlich bei schräger Inzidenz in der Schicht Reihen diskreter Schwärzungspunkte hervor, von denen jede Reihe der Wirkung eines H-Strahles entspricht. Nach Messungen von M. Blau (*1, 2*) liegen bei gleichen Versuchsbedingungen die entwickelten Körner einer H-Reihe weiter auseinander, als in einer α-Reihe. Es ergaben sich für die Quotienten Länge der Punktreihe : Punktzahl z. B. die Mittelwerte 3,24 für α-Strahlen und 4,08 für H-Strahlen. Schwärzungskurven von H-Strahlen sind nicht aufgenommen worden.

Aus der Ähnlichkeit der Gestalt der Schwärzungskurve der β-Strahlen (geradliniger Anstieg, vgl. Abb. 123 und 129) mit der der Röntgenstrahlen ist zu schließen, daß die β-Strahlen im Prinzip wie die Röntgenstrahlen photographisch wirksam sind. Messungen liegen hierüber bisher nicht vor.

Relative, photographische Wirksamkeiten verschieden schneller β-Strahlen haben Bills (*1*) und Arrot angegeben.

87. Die Schwärzungskurve bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren. Ähnliche Verhältnisse wie bei den α-Strahlen dürften im allgemeinen für Lichtstrahlen bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren vorliegen, denn durch das Fixieren sollten die Einflüsse der Kornstruktur bzw. des Rei-

fungszustandes der Körner fortfallen. Durch das Weglösen des Bromsilbers ist den Reifkeimen bzw. Entwicklungszentren der einzelnen Körner die Möglichkeit gegeben, zusammenzuflocken. Diese geflockten Keime, die jetzt als Entwicklungszentrum wirken können, entsprechen einem Belichtungszustand der Schicht, in dem jedes Korn bereits sehr oft vom Licht getroffen ist. Der untere superproportional ansteigende Teil der Lichtkurve müßte dann mehr oder weniger fortfallen, wie es die Schwärzungskurven der Abb. 120 (S. 180) tatsächlich erkennen lassen.

Wie leicht einzusehen ist, sollte die Korngröße der Emulsion hierbei eine große Rolle spielen, und zwar könnte bei sehr feinkörnigen Emulsionen (etwa bei LIPPMANN-Emulsionen) der untere Teil der Schwärzungskurve nur wenig gegenüber dem bei chemischer Entwicklung erhaltenen verändert werden. Versuche liegen hierüber noch nicht vor.

Umfangreiche Untersuchungen über die *Entstehung der Schwärzungskurve bei physikalischer Entwicklung* nach dem Fixieren hat in letzter Zeit ARENS (*2, 3, 12*) gemacht. Die Messungen wurden an Emulsionen aus peptisiertem Bromsilber vorgenommen.

Die Herstellung solcher Emulsionen geschieht im Prinzip folgendermaßen: Bromsilber wird durch Mischen wäßriger Lösungen von $AgNO_3$ und KBr gefällt, durch Dekantieren gewaschen und darauf in Gelatinelösung wieder zu einer Emulsion verteilt (peptisiert). Wie weit die Ergebnisse, die an solchen Emulsionen erhalten worden sind, auf Emulsionen normaler Herstellungsweise übertragen werden können, läßt sich schwer beurteilen.

Durch Kornzählungen, Titration des photolytisch gebildeten Silbers (latenten Bildes) und durch Titration des entwickelten Silbers stellte ARENS bei den beschriebenen Versuchsverhältnissen fest, daß:

1. im *normalen Belichtungsgebiet* der Schwärzungskurve die Masse des latenten Bildes im Verhältnis zur entwickelten Silbermenge und Kornzahl ganz ähnlich wie bei den normalen Emulsionen und bei chemischer Entwicklung) (etwa wie in Abb. 175, S. 267) ansteigt;

2. im *Solarisationsgebiet* der Schwärzungskurve

a) entwickelte Schwärzungen und Silbermengen abnehmen,

b) und zwar im Minimum der Solarisation, größere Mengen latenten Silbers vorliegen als im Maximum der Schwärzungskurve,

c) die Zahl der entwickelten Körner stark abnimmt (entgegen den Beobachtungen bei der chemischen Entwicklung, siehe S. 179 bzw. 275),

d) die Masse der entwickelten Körner etwas zuzunehmen scheint (entgegen den Beobachtungen bei der chemischen Entwicklung, vgl. S. 275),

e) die Deckkraft (siehe S. 76) des entwickelten Silbers abnimmt (entgegen den Verhältnissen bei der chemischen Entwicklung);

3. in $NaNO_2$-haltigen Schichten (aus peptisiertem Bromsilber)

a) die Menge des latenten Bildes bis weit in das Belichtungsgebiet, welches dem Solarisationsgebiet der $NaNO_2$-freien Schicht entspricht, stetig zunimmt,

b) die Zahl der entwickelten Körner ebenfalls — auch im Belichtungsgebiet, welches dem Solarisationsgebiet der $NaNO_2$-freien Schicht entspricht —, stetig zunimmt, dann ein Maximum erreicht und bei weiteren Belichtungen nicht abnimmt. — Solarisation tritt somit nicht ein.

d) Der Einfluß der Strahlungsbedingungen auf die Gestalt der Schwärzungskurve. Das $J \cdot t$ - Gesetz. — Der Intermittenzeffekt.

88. Allgemeines. Nach dem Gesetz von Grotthus und Draper wird ein photochemischer Umsatz nur durch absorbierte Energie verursacht. Die absorbierte Energiemenge entspricht dem Produkt aus

$$\text{Intensität } (J) \cdot \text{Zeit } (t).$$

Die einfachste Beziehung zwischen photochemischem Effekt und absorbierter Energiemenge ist offenbar die Proportionalität. Bunsen (*1*) und Roscoe fanden, daß bei vielen photochemischen Reaktionen diese Proportionalität zwischen photochemischem Umsatz und $J \cdot t$ erfüllt ist, gleichgültig, ob J groß und t klein ist oder umgekehrt, wenn nur das Produkt $J \cdot t$, also die absorbierte Energiemenge, konstant ist.

Bei seinen photographisch-photometrischen Messungen der Helligkeiten von Sternen erhielt zuerst Scheiner (*1*) Resultate, welche darauf hindeuteten, daß für die photographischen Bromsilbergelatineschichten das Gesetz von Bunsen und Roscoe nicht gilt. Bald darauf stellte Abney (*7*) sensitometrische Messungen an. Sie ergaben, daß für den photographischen Prozeß die Reziprozitätsregel von Bunsen und Roscoe bei größeren Intensitätsschwankungen nicht gilt.

Nach Abney bestätigten Schwarzschild (*1*) und Eder (*6*) die Ungültigkeit der Reziprozitätsregel für die photographischen Bromsilbergelatineschichten und stellten fest, daß nur dann gleiche Schwärzung entsteht, wenn die Variabeln p und t die Beziehung

$$J \cdot t^p = \text{konst}$$

erfüllen, wobei p ein konstanter Exponent sein soll.

Die Annahme, daß p eine Konstante ist, stimmt jedoch weder mit den Ergebnissen von Abney, noch mit denen von Englisch (*8*), der das Problem nach Schwarzschild und Eder untersuchte, überein. Der Exponent p (Schwarzschild-Exponent) ergibt sich vielmehr als eine variable Größe.

Danach sind von Sheppard (*14*, 239) und Mees sowie von Kron (*1*) Versuche gemacht worden. Kron stellte folgende Formel auf:

$$J \cdot t \cdot 10^{-a} \sqrt{\left(\lg \frac{J}{J_0}\right)^2 + 1} = \text{konst},$$

worin bedeuten:

a und J_0 die Konstanten der betrachteten Emulsion.

J_0 ist die optimale Intensität, d. h. die Intensität, bei der für ein gegebenes $J \cdot t$ die Schwärzung ein Maximum ist.

Die Beziehung von Kron ist in größerem Umfang von Halm (*1*) bei seinen photographisch-photometrischen Messungen der Helligkeiten von Sternen angewandt worden.

In neuester Zeit haben neben Helmick (*1, 2, 3*) und Ross (*1*), Jones (*13, 14, 15, 16, 17*) und Mitarbeiter, sowie Arens (*5, 7*) und Becker umfangreiches Material gesammelt. Im folgenden sollen die Resultate dieser neueren Arbeiten, durch welche die älteren überholt erscheinen, zusammengestellt werden. Es zeigt sich, daß das Problem bisher nach folgenden Gesichtspunkten, die zugleich für die Gliederung des darzustellenden Stoffes gelten, untersucht wurde:

1. Die Darstellung der Schwärzungskurven bei Intensitätsvariationen und der prinzipielle Einfluß der Intensitätsvariation auf die S-Kurve.

2. Der Einfluß der Intensitätsvariation auf die Schwärzungskurve bei verschiedenen Emulsionstypen.

3. Der Einfluß der Intensitätsvariation auf die Schwärzungskurve bei verschiedener Entwicklung.

4. Der Einfluß der Intensitätsvariation in Abhängigkeit von der Strahlenart. (Licht, Röntgen- und α-Strahlen).

5. Überblick.

Eine befriedigende Deutung der Ungültigkeit des Reziprozitätsgesetzes bei den photographischen Schichten ist bisher nicht gegeben worden.

89. Die Darstellung der Schwärzungskurven bei Intensitätsvariation (Schwärzungsfläche) und der prinzipielle Einfluß der Intensitätsvariation auf die Schwärzungskurve. Zur Charakterisierung der Eigenschaften einer photographischen Schicht wird im allgemeinen die Schwärzungskurve, also die Abhängigkeit der entwickelten Schwärzung von der aufgestrahlten bzw. absorbierten Energiemenge herangezogen. Da jedoch die Energiemenge, das Produkt $J \cdot t$, bei variablem J verschiedene, den J entsprechende, entwickelbare Schwärzungen ergibt, so reicht strenggenommen zur völligen Charakterisierung der Schicht die kurvenmäßige Darstellung der Schwärzungen in Abhängigkeit von der Energie nicht aus. Da die Schwärzungen von zwei Variablen, J und t, abhängen, muß vielmehr zu einer räumlichen Darstellung, bei der die Schwärzungen durch eine Fläche wiedergegeben werden, geschritten werden. Zugleich mit dem Hinweis hierauf führten ARENS (5, 7) und EGGERT diese Betrachtungen auch praktisch durch, indem sie zuerst prinzipielle räumliche Darstellungen der verschiedenen möglichen Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz und schließlich auch auf Grund von Versuchen die räumliche Darstellung einiger praktischer Beispiele gaben.

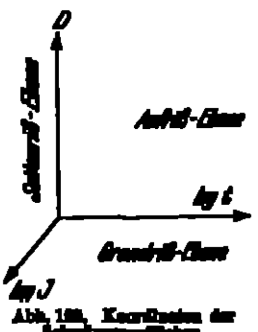


Abb. 190. Koordinaten der Schwärzungsflächen.

Auf den drei Koordinaten des räumlichen Systems werden die Dichten (Schwärzungen) (y-Achse), $\lg t$ (x-Achse), und $\lg J$ (z-Achse), entsprechend Abb. 190 aufgetragen.

Ein vollständiges Bild von der Schwärzungsfläche wird durch eine (flächenhafte) Zeichnung gegeben, wenn zu den drei Achsen bzw. zu den drei Koordinatenebenen (xy, xz, yz) parallele Schnittebenen gelegt werden und die Schnittlinien dieser Ebenen mit der Schwärzungsfläche auf die entsprechenden Koordinatenebenen (xy = Aufrißebene, xz = Grundrißebene, yz = Seitenrißebene) projiziert werden. Dann stellen die Projektionslinien auf der Grundrißebene mit den Koordinaten $\lg t$ und $\lg J$ Linien gleicher Dichten dar. Die projizierten Kurven auf der Aufrißebene mit den Koordinaten $\lg t$ und D entsprechen den Schwärzungskurven bei gleichen Intensitäten und variierter Zeit (Zeitskalen), und die Kurven auf der Seitenrißebene mit den Koordinaten $\lg J$ und D entsprechen den Schwärzungskurven bei gleichen Zeiten und variierter Intensität (Intensitätsskalen). Bei der zeichnerischen Darstellung werden der Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen die drei Ebenen (Aufriß-, Seitenriß- und Grundrißebene) in die Zeichenebene gelegt, so daß Seitenriß- und Grundrißebene um 90° um die $\lg J$- bzw. $\lg t$-Achse gedreht erscheinen.

Das Schwärzungsgesetz, also die Beziehung zwischen J und t, ist dann offenbar durch die Kurven der Grundrißebene gegeben. Zunächst soll gezeigt werden, wie bei verschiedenen Gestaltungen des Schwärzungsgesetzes diese Kurven aussehen.

1. $J \cdot t = \text{konst}$.

Der einfachste Fall ist die Gültigkeit der Reziprozitätsregel. Das Schwärzungsgesetz nimmt die obige Form an, d. h. gleiche Energiemengen erzeugen gleiche Dichten. In dem gewählten System werden die Kurven der Grundrißebene durch Gleichungen der Form

$$\lg J + \lg t = \text{konst}. \tag{1}$$

dargestellt. Es muß sich also eine Schar paralleler Geraden ergeben. Die Kurven auf der Aufrißebene (Zeitskalen) und auf der Seitenrißebene (Intensitätsskalen) müssen identisch sein. In Abb. 191 sind diese Verhältnisse dargestellt.

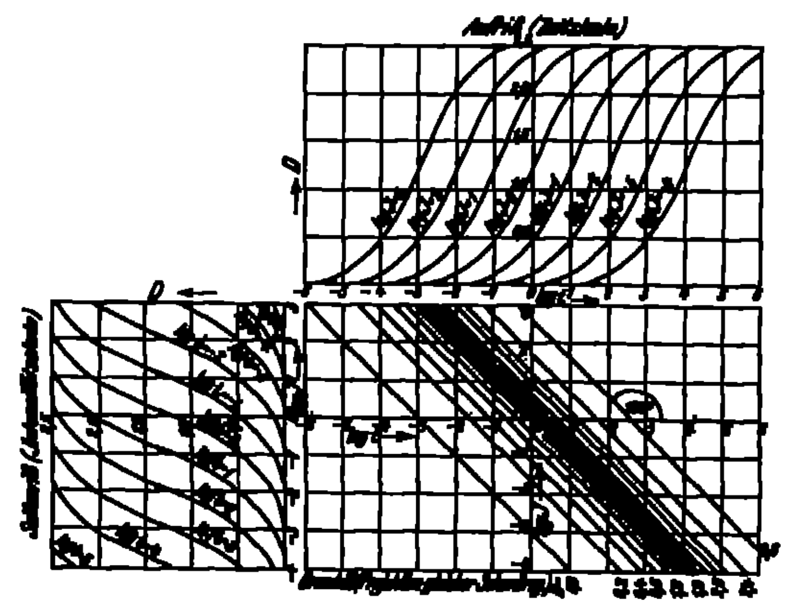


Abb. 191. Grund-, Auf- und Seitenriß der Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Reziprozitätsregel.

Der Winkel, unter dem die Geraden der Grundrißebene die $\lg t$-Koordinate schneiden, ergibt sich aus (1) durch Differentiation:

$$d \lg J + d \lg t = 0$$

$$\frac{d \lg J}{d \lg t} = -1 = \operatorname{tg} \alpha$$

$$\alpha = (180^\circ - 45^\circ) = 135^\circ.$$

2. $J \cdot t^p = \text{konst}$.

Hat das Schwärzungsgesetz die Gestalt, wie sie zuerst von SCHWARZSCHILD (*1*) angenommen wurde, so ergeben die Energiemengen $J \cdot t^p$ gleiche Dichten, wobei p (der SCHWARZSCHILD-Exponent) eine von D, J und t unabhängige Konstante bedeutet.

Auch in diesem Falle müssen die Kurven der $\lg J \cdot \lg t$-Ebene parallele Geraden, und zwar entsprechend der Gleichung

$$\lg J + p \lg t = \text{konst}$$

sein.

Für den Winkel α, unter dem die Geraden die $\lg t$-Achse schneiden, ergibt sich in diesem Fall:

$$\frac{d \lg J}{d \lg t} = -p = \operatorname{tg} \alpha .$$

Für $p = 1$ wird $\alpha = 135^\circ$ (Reziprozitätsregel, s. 1),
$p < 1$ „ $\alpha > 135^\circ$,
$p > 1$ „ $\alpha < 135^\circ$.

Die Kurven gleicher Schwärzungen sind also für $p < 1$ stärker, für $p > 1$ schwächer als 135° geneigt. Daraus folgt, daß bei $p < 1$ die Zeitskalen weniger steil verlaufen als die Intensitätsskalen, übereinstimmend mit der Erfahrung. Abb. 192a gilt für $p = 0{,}8$.

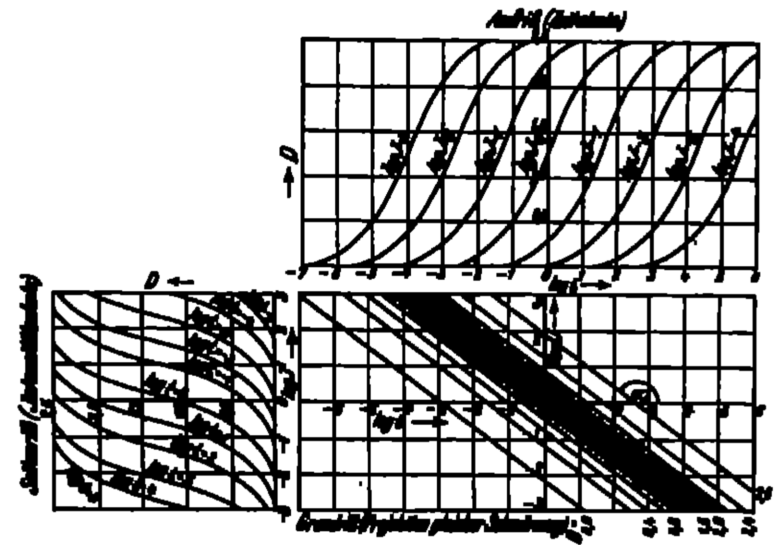


Abb. 192a. Grund-, Auf- und Seitenriß der Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der SCHWARZSCHILDschen Beziehung $J \cdot t^p =$ konst; p für alle Dichten konstant.

Wie ersichtlich, haben alle Zeitskalen untereinander und alle Intensitätsskalen untereinander gleiche Form.

3. $J \cdot t^{p(D)} =$ konst.

In diesem Fall ist der Exponent p eine Funktion von der Dichte D. Die Kurven der Grundrißebene werden dargestellt durch Gleichungen der Form:

$$\lg J + p_{(D)} \lg t = \text{konst}.$$

Sie sind also eine Schar nicht paralleler Geraden, denn α ist eine Variable, und zwar eine Funktion von D:

$$\frac{d \lg J}{d \lg t} = -p_{(D)} = f_{(D)} = \operatorname{tg} \alpha ;$$

In Abb. 192b haben ARENS und EGGERT den vorliegenden Fall durch ein Beispiel erläutert. p nimmt hier mit steigender Dichte zu, infolgedessen laufen die Geraden nach höheren Intensitäten zu auseinander, die Intensitätskurven werden mit abnehmender Intensität steiler, die Zeitkurven werden mit zunehmender Zeit steiler. Solche Verhältnisse sind in der Praxis bei Gaslicht-(Entwicklungs-) Papieren die Regel. Es kommt aber auch der umgekehrte Fall z. B. bei Kinopositivfilmen vor.

4. $J \cdot t^{p(J,t)} =$ konst.

Wird p als Funktion von J und t angenommen, so gilt für gleiche Schwärzungen die Formel:

$$J \cdot t^{p(J,t)} = \text{konst}$$

und die Projektionen auf der Grundrißebene werden bestimmt durch Gleichungen der Art:

$$\lg J + f_{(J,t)} \lg t = \text{konst}.$$

Die Projektionen sind nunmehr Kurven. Von einem Exponenten p kann nicht mehr gesprochen werden, da sich p längs einer Kurve stetig ändert. Die p-Werte lassen sich am einfachsten bestimmen, indem man an die Kurven

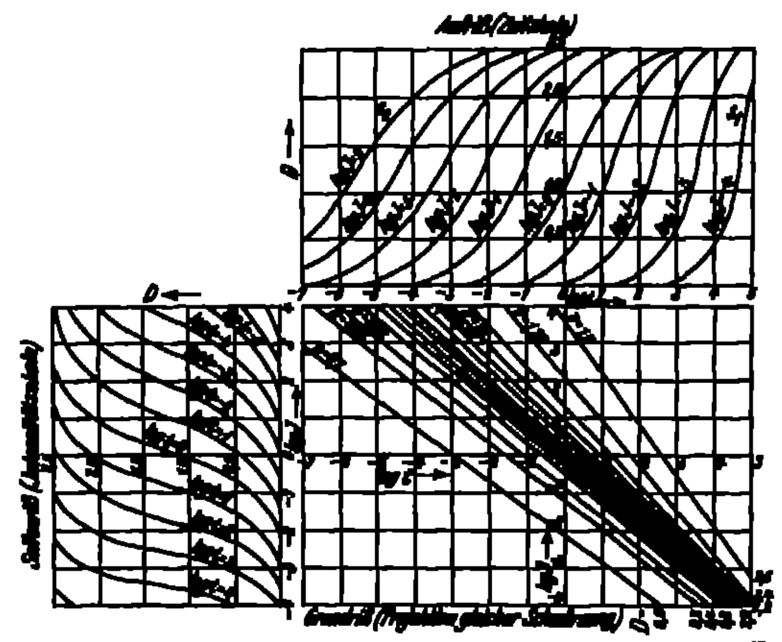


Abb. 195b. Grund-, Auf- und Seitenriß der Schwärzungsfläche bei Gültigkeit der Beziehung $J \cdot t^{p(J,t)} =$ konst; p für ein und dieselbe Dichte konstant, aber für verschiedene Dichten verschieden (zunehmend mit steigender Dichte).

Tangenten legt und die Winkel zwischen Tangente und $\lg t$-Achse ermittelt. Dann ergibt sich p an dem Punkt, wo die Tangente angelegt wurde, zu:

$$p = \operatorname{tg} \alpha.$$

p kann auch auf andere Weise, rechnerisch, nach der bekannten Bestimmungsmethode des Schwarzschild-Exponenten gefunden werden. Für gleiche Dichten gilt:

$$J_1 \cdot t_1^p = J_2 \cdot t_2^p; \text{ hieraus ergibt sich:}$$

$$\lg J_1 + p \log t_1 = \lg J_2 + p \cdot \lg t_2$$

$$p = \frac{\lg J_1 - \lg J_2}{\lg t_2 - \lg t_1}.$$

Für nahe benachbarte Werte von J_1, t_1 und J_2, t_2 hat hiernach p die Bedeutung eines Differentialquotienten.

Die Schwärzungsfläche läßt sich in dem vorliegenden Fall nicht mehr abwickeln, während in den übrigen Fällen (1—3) die Schwärzungsflächen —

wie sich am leichtesten an den geraden Projektionen auf der Grundrißebene erkennen läßt — abwickelbar sind.

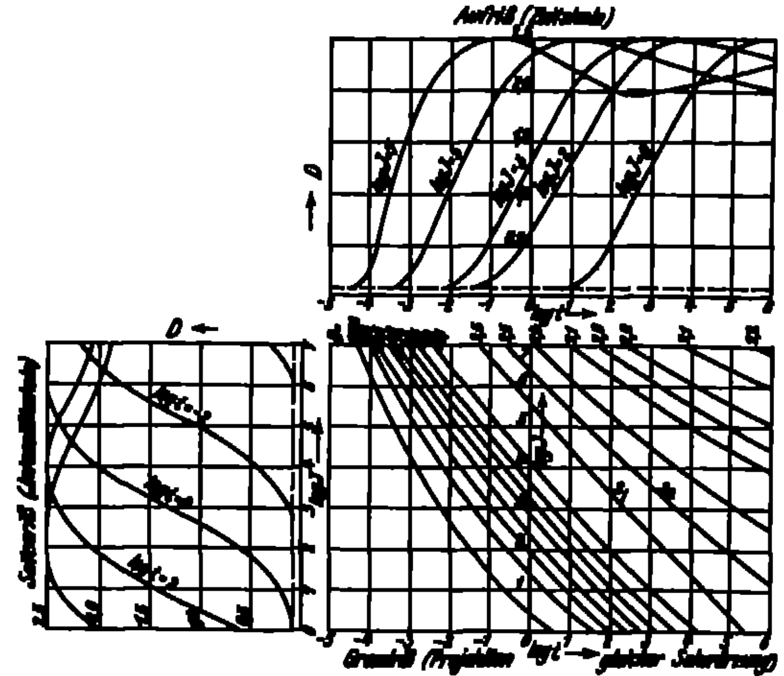


Abb. 193a. Grund-, Auf- und Seitenriß der Schwärzungsfläche der Agfa-Extrarapidplatte. B_1 und B_2 Begrenzung der neutralen Zone.

In Abb. 193a und b ist die experimentell ermittelte Schwärzungsfläche einer hochempfindlichen Emulsion (Agfa-Extra-Rapid) dargestellt. Aus den Kurven der Grundrißebene ist ersichtlich, daß hier das Schwärzungsgesetz die Gestalt

$$J \cdot t^{p(J,t)} = \text{konst}$$

hat, daß also der Faktor p eine Funktion von J und t ist.

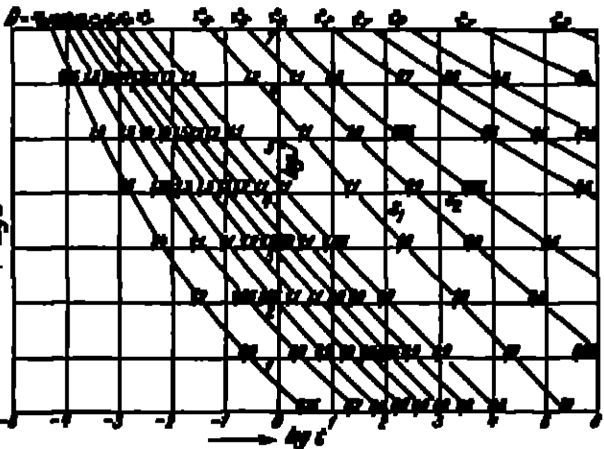


Abb. 193b. Grundriß der Schwärzungsfläche einer Agfa-Extrarapidplatte mit eingezeichneten p-Werten.

In Abb. 194 ist die Schwärzungsfläche in Form eines plastischen Modells abgebildet. — Als Lichtquellen verwandten Arens und Eggert bei der experimentellen Ermittelung der Daten der Abb. 193a bzw. 193b hochkerzige Metallfadenlampen. Die Intensitäten dieser Lampen wurden einerseits durch verschiedene Abstände und Blenden (Röhrenphotometer bei Diapositiv und Kinepositiv) und anderer-

seits durch Anwendung eines EDER-HECHT-Photometers (Extra-Rapid), dessen Schwärzungs- bzw. Intensitätsumfang 1 : 50000 betrug, variiert. Die höchste Intensität wurde mit einer 1000-Watt-Nitralampe in 50 cm Entfernung erhalten. ($J = 8000$ Lumen; $\lg J = 3{,}9$.) Die Intensitäten wurden über 7 bis 8 Zehnerpotenzen, die Belichtungszeiten über 9 Zehnerpotenzen variiert. Entwickelt wurde 5 Minuten in Rodinal 1 : 25.

In Abb. 193b sind zur besseren Übersicht die p-Werte (Differentialquotienten; $\mathrm{tg}\,\alpha$) der Projektionskurven der Grundrißebene in verschiedenen Kurvenabständen (verschiedene $\lg J \cdot \lg t$-Werte) bestimmt und eingezeichnet.

Die Kurven s_1 und s_2 begrenzen die neutrale Zone des Flächenmaximums (vgl. Abb. 110 auf S. 174). Die Gebiete jenseits von s_2 gehören der Solarisation an.

Es ergeben sich bei kleinen Intensitäten große, bei mittleren Intensitäten geringe und bei großen Intensitäten und kleinen Schwärzungen (bzw. kleinen t-Werten) wiederum beträchtliche Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz, die denen bei kleinen Intensitäten invers sind. Die p-Werte sind also sowohl größer als auch kleiner als 1. Aus der deutlich sichtbaren Tendenz der Grundrißprojektionskurven, nach hohen Intensitäten hin in einem Punkt zusammenzulaufen, läßt sich schließen bzw. extrapolieren, daß bei genügend hohen Intensitäten die Schwärzungskurven (Zeitskala bzw. Intensitätsskala) nahezu senkrecht zur $\lg t$- bzw. $\lg J$-Achse verlaufen müssen.



Abb. 194. Die Schwärzungsfläche der Agfa-Extra-Rapidplatte. t_1, t_2 = Zeitlinien bei den Intensitäten $\lg J_1$ und $\lg J_2$. J_1, J_2 = Intensitätslinien mit den Belichtungszeiten $\lg t_1$ und $\lg t_2$. S = Verbindungslinie der Schwellen. z. u. = zweite Umkehr.

Im Solarisationsgebiet sind die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz ganz besonders groß. Bei hohen Intensitäten sinken die Schwärzungen steiler und bis zu tieferen Schwärzungen hinab als bei geringeren Intensitäten (Aufriß und Seitenriß in Abb. 193a). Bei hohen Intensitäten tritt also die Solarisation mehr hervor als bei kleinen Intensitäten, wie schon von ENGLISCH (5) und LUGGIN (s. EDER, [11, 309]) beobachtet wurde.

Das Beispiel der Agfa-Extra-Rapid-Platte zeigt ganz allgemein, daß praktisch:

1. der Exponent p sowohl von der Intensität (J) wie auch von der Belichtungszeit (t) bzw. von der entwickelten Dichte (D) abhängig sein kann,

2. der Exponent p kleinere Werte als 1 ($p = 1$ entspricht dem Reziprozitätsgesetz), sowie auch größere Werte als 1 annehmen kann.

Wie weit dies vom Emulsionstyp abhängt, ist aus dem folgenden Abschnitt zu ersehen. Die diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse sind zum Teil von JONES und seinen Mitarbeitern erhalten worden. Sie wählten eine andere, weniger übersichtliche und vollständige Darstellungsweise der Versuchsresultate als ARENS und EGGERT: Auf der Abszisse werden die Intensitäten, auf der Ordinate die Dichten aufgetragen, wobei die Dichten gleicher $J \cdot t$-Werte bei verschiedenem J betrachtet werden. Die Kurven gelten also für gleiche $J \cdot t$-Werte (vgl. die Abb. 195, 197, 199, 200, 202, 204, 206).

Aus den Kurven, die sich bei dieser Darstellungsweise ergeben, kann man folgendermaßen auf das Schwärzungsgesetz in der Form $J \cdot t$ bzw. $J \cdot t^p$ = konst schließen: Es ist $p = (\lg J_1 - \lg J_2)/(\lg t_1 - \lg t_2)$ (vgl. S. 292) oder (wenn $\lg E = \lg J \cdot t$; also $\lg t = \lg E - \lg J$)

$$p = \frac{\lg J_1 - \lg J_2}{(\lg E_1 - \lg E_2) + (\lg J_1 - \lg J_2)},$$

wobei also E_1 und J_1 bzw. E_2 und J_2 zusammengehörige Werte für gleiche Dichten sind.

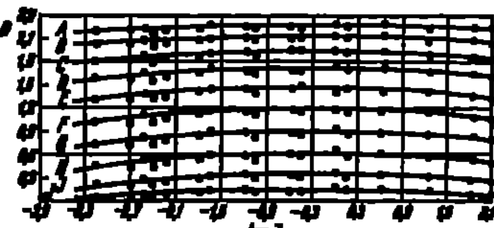


Abb. 195. Intensitätsfeld bei einer hochempfindlichen Schicht (Seed 23). — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. (Die $J \cdot t$-Werte sind aus Tab. 173 zu entnehmen.) — Die p-Werte (bei Anwendung der Beziehung $J \cdot t^p$ = konst) sind aus Tab. 173 zu entnehmen (vgl. nebenstehenden Text.)

Mit Hilfe dieser Beziehung lassen sich die p-Werte aus den Diagrammen berechnen. Und zwar wird: $p = 1$, wenn $\lg E_1 - \lg E_2 = 0$; $\lg E_1 = \lg E_2$; d. h. man bewegt sich bei gleichen Dichten auf einer Kurve für ein konstantes $J \cdot t$, parallel zur $\lg J$-Achse; $p < 1$, wenn $\lg E_1 - \lg E_2$ positive Werte annimmt, wie im Gebiet des Kurvenanstiegs (z. B. in Abb. 195, Tab. 173); $p > 1$, wenn $\lg E_1 - \lg E_2$ negative Werte annimmt, wie im Gebiet des Kurvenabfalls (z. B. in Abb. 195, Tab. 173).

Die Berechnung der p-Werte nach obiger Formel ist für die Kurven der Abb. 195 u. 200, Tab. 173 u. 173a durchgeführt [s. JONES (15) u. HUSE].
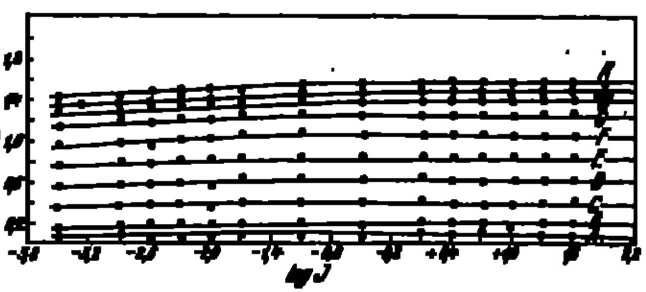


Abb. 196. Intensitätsfeld bei einer hochempfindlichen Schicht. (Seed-Graflex.) — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. (Die $J \cdot t$-Werte sind aus Tabelle 171 zu entnehmen.)

Aus dem Grundriß der Schwärzungsflächendarstellung nach ARENS und EGGERT (vgl. z. B. Abb. 193b) erhält man die Punkte der Kurven in der Darstellungsweise nach JONES folgendermaßen: Man zieht parallele Geraden, die unter einem Winkel von 135° gegen die $\lg t$-Achse geneigt sind. Längs dieser Geraden ist das Produkt $J \cdot t$ konstant (s. S. 290). Die Koordinaten der Schnittpunkte dieser Geraden mit den Kurven gleicher Dichte (also D-Werte und $\lg J$-Werte) entsprechen mithin den Punkten einer Kurve nach JONES.

Abb. 197. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität. — Seed-Graflex. (Höchstempfindliche Platte.)

90. Der Einfluß der Intensität auf die entwickelte Dichte in Abhängigkeit vom Emulsionstyp. JONES (15, 16, 17) und HUSE haben eine Anzahl verschiedener Emulsionstypen untersucht, von denen hier drei hochempfindliche (Seed 23, Seed-Graflex und Kine-Negativ), eine mittelempfindliche (Kine-Positiv), eine panchromatische, eine Process- und Diapositiv-Emulsion erwähnt werden sollen.

In Abb. 195, 196 u. 198 sind die Kurven für die Seed 23, die Seed-Graflex und Kine-Negativ-Emulsion dargestellt. Abb. 197 und 199 zeigen die Abhängigkeit der γ-Werte (also der Neigung) der Zeitskalen von der Intensität.

Tabelle 171. $J \cdot t$-Werte der Kurven der Abb. 196 und 198.

Kurve	$J \cdot t$	Kurve	$J \cdot t$	Kurve	$J \cdot t$	Kurve	$J \cdot t$	Kurve	$J \cdot t$
A	0,039	*C*	0,156	*E*	0,625	*G*	2,5	*I*	10
B	0,078	*D*	0,312	*F*	1,25	*H*	5	*K*	20

Die $J \cdot t$-Werte für die Kurven der Abb. 196 und 198 sind in Tabelle 171, für die der Abb. 195 in Tabelle 172 enthalten.

Es ergibt sich für die drei hochempfindlichen Emulsionen ein sehr ähnliches Verhalten gegenüber dem Einfluß der Intensität auf die Schwärzungs-

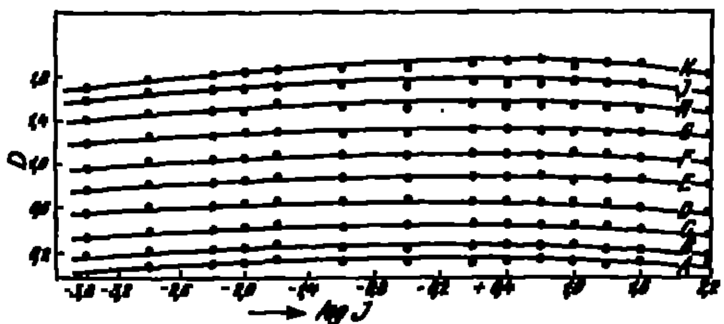


Abb. 198. Intensitätseffekt bei einer hochempfindlichen Emulsion. (Kodak-Kine-Negativ.) — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. (Die $J \cdot t$-Werte sind aus Tabelle 171 zu entnehmen.)

kurven: In allen Fällen ist eine nur geringe Abweichung vom Reziprozitätsgesetz — wie die Kurven der Abb. 195, 196, 198 erkennen lassen — vorhanden (vgl. auch die p-Werte in Tab. 173 für Susm 23). Die γ-Werte der Zeitkurven sind in beiden Fällen unabhängig von der Intensität.

Abb. 199. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität. (Kodak-Kine-Negativ.)

Die übrigen Emulsionen, deren Daten in den Abb. 200—210 (Dichtekurven bei gleichem $J \cdot t$ und variablem J, sowie Kurven der γ-Werte in Abhängigkeit von J) enthalten sind, zeigen erstens sämtlich wesentlich stärkere Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz als die

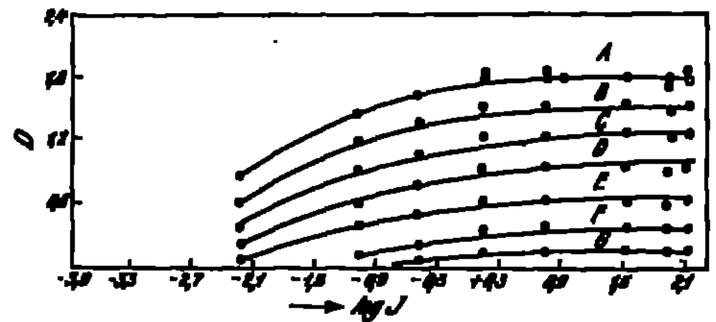


Abb. 200. Intensitätseffekt bei einer mittelempfindlichen Emulsion (Kine-Positiv). — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. (Die $J \cdot t$-Werte sind aus Tabelle 172 zu entnehmen.)

beiden hochempfindlichen Emulsionen und zweitens eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit der γ-Werte der Zeitskalen von der Intensität.

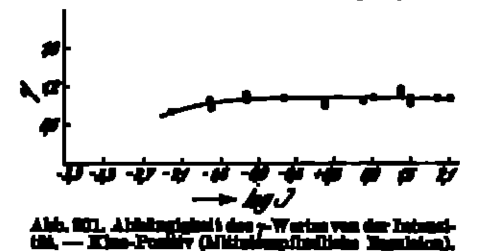


Abb. 201. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität. — Kino-Positiv (Mittelempfindliche Emulsion).

Tabelle 172. $J \cdot t$-Werte der Kurven der Abb. 195 u. 200.

Kurve	$J \cdot t$ (m-K-sek.)	Kurve	$J \cdot t$ (Lux · sek.)
A	64	*F*	2
B	32	*G*	1
C	16	*H*	0,5
D	8	*I*	0,25
E	4	*J*	0,125

Die $J \cdot t$-Werte der Kurven der Abb. 200 enthält Tabelle 172.

Tabelle 173a enthält die Werte für p, die sich durch Awendung der Formel $J \cdot t^p$ auf die Kurven der Abb. 200 ergeben.

Tabelle 173. Werte für p in Abhängigkeit von J bei Sɪᴇᴅ 23 (Abb. 195).

lg *J*	*p*	lg *J*	*p*	lg *J*	*p*
1,8	1,15	0,0	1,03	−1,8	0,94
1,5	1,11	−0,3	1,00	−2,1	0,94
1,2	1,15	−0,6	0,97	−2,4	0,91
0,9	1,00	−0,9	1,00	−2,7	0,91
0,6	1,00	−1,2	0,97	−3,0	0,91
0,3	1,03	−1,5	1,00	−3,3	0,88

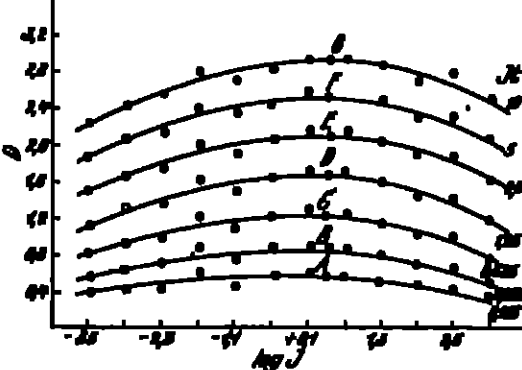


Abb. 202. Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der Intensität. — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. — W. und W. panchromatische Platte. (Vgl. Tabelle 172.)

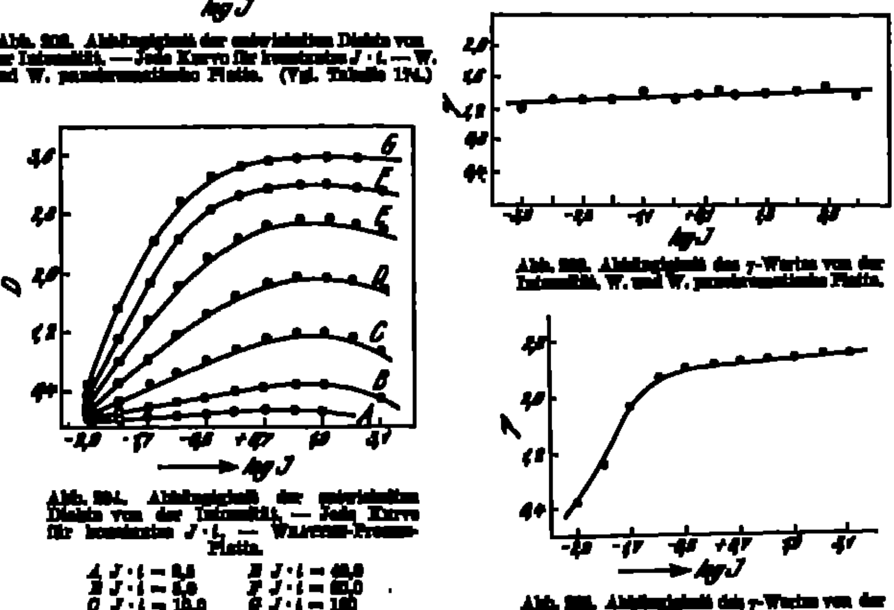


Abb. 203. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität. W. und W. panchromatische Platte.

Abb. 204. Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der Intensität. — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. — Wratten-Process-Platte.

A $J \cdot t = 2,5$ | *E* $J \cdot t = 40,0$
B $J \cdot t = 5,0$ | *F* $J \cdot t = 80,0$
C $J \cdot t = 10,0$ | *G* $J \cdot t = 160$
D $J \cdot t = 20,0$

Abb. 205. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität. — Wratten-Process-Platte.

Die panchromatische Platte (Abb. 202 und 203) zeigt einen mittleren Einfluß von J, sowohl betreffs γ als auch der Dichten. Sehr stark dagegen variieren die γ-Werte und Dichten bei den unempfindlichen Process- und Diapositivemulsionen (Abb. 204—207).

Tabelle 173a. Werte für p (Abb. 200) und γ (Abb. 201) in Abhängigkeit von J bei einer Kinepositivemulsion.

lg J	p	γ	lg J	p	γ	lg J	p	γ	lg J	p	γ
2,1	—	1,0	0,9	1,0	1,0	−0,3	0,86	1,0	−1,5	0,77	0,93
1,8	1,0	1,0	0,6	0,97	1,0	−0,6	0,83	0,99	−1,8	0,79	0,88
1,5	1,0	1,0	0,3	0,97	1,0	−0,9	0,81	0,98	−2,1	0,72	0,80
1,2	1,0	1,0	0,0	0,88	1,0	−1,2	0,77	0,96	−2,4	0,68	0,76

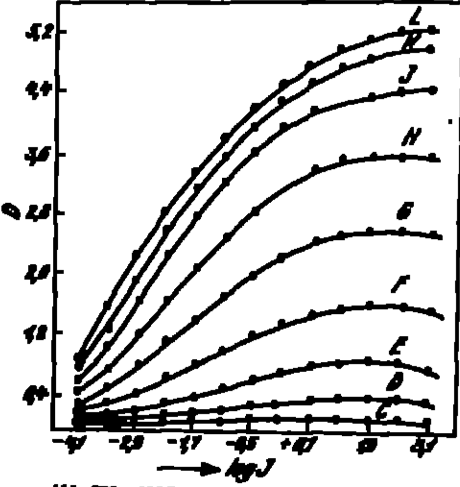


Abb. 206. Abhängigkeit der Dichte von der Intensität. — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$. — [illegible]-Platte. (Vgl. Tabelle 174.)

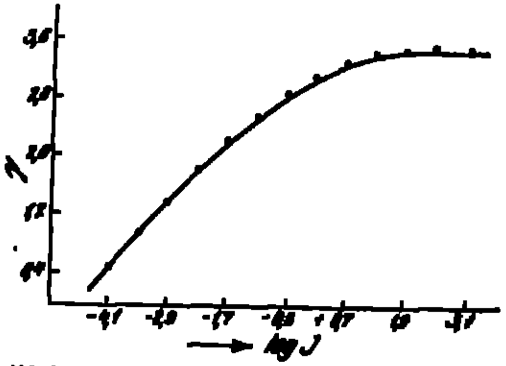


Abb. 207. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität. — [illegible]-Platte.

Die $J \cdot t$-Werte der Kurven in den Abb. 209 und 206 sind der Tabelle 174 zu entnehmen:

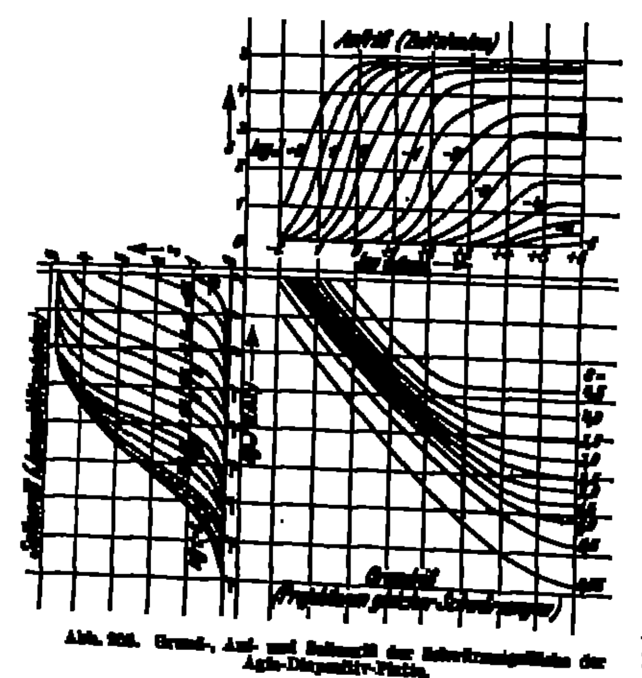


Abb. 208. Grund-, Auf- und Seitenriß der Schwärzungsfläche der Agfa-Diapositiv-Platte.

Tabelle 174. $J \cdot t$-Werte der Kurven der Abb. 208 und 206.

Kurve	$J \cdot t$ (Lux · sek.)	Kurve	$J \cdot t$ (Lux · sek.)
A	0,156	G	10,0
B	0,312	H	20,0
C	0,625	I	40,0
D	1,25	K	80,0
E	2,50	L	160,0
F	5,0		

Entwickelt wurden alle Emulsionen mit einem Pyrogallolentwickler nach folgender Vorschrift:

1000 g Wasser
25 g Na_2SO_3
5 g Pyrogallol
20 g Na_2CO_3
0,5 g KBr

ARENS (?) und EGGERT haben außer der Agfa-Extra-Rapid-Schicht (Abb. 193/194)

noch die Agfa-Diapositiv- und Agfa-Kine-Positiv-Schicht untersucht. Die Ergebnisse sind nach dem von Arens und Eggert ausgearbeiteten System, welches bereits oben ausführlich besprochen wurde, in den Abb. 208 bis 210 mitgeteilt.

Abb. 209 gibt ein Abbild der plastisch dargestellten Schwärzungsfläche der Agfa-Diapositiv-Schicht.

Auch Arens und Eggert finden also, wie besonders die Kurven der Grundrißfläche der Abb. 208 (Diapositivemulsion) zeigen, daß im Verhältnis zu der von ihnen untersuchten hochempfindlichen Emulsion (Agfa-Extra-Rapid, Abb. 198) die mittelempfindliche Emulsion (Kine-Positiv, Abb. 210) und die unempfindliche Schicht größere Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz aufweisen.

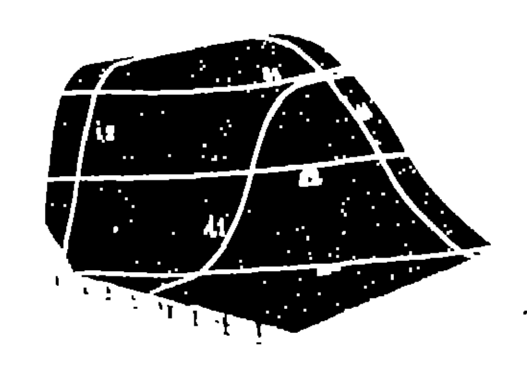


Abb. 209. Die Schwärzungsfläche der Agfa-Diapositiv-Platte.

Besonders markant liegen die Verhältnisse bei der Diapositivschicht. Im Gebiet normaler Belichtungen ($\lg t \leq 2{,}5$) ergeben die Tangenten an die Kurven der Grundrißfläche (vgl. hierzu das oben eingehend besprochene Beispiel der Extra-Rapid-Schicht) Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz, wie sie auch andere Emulsionen zeigen. Der Schwarzschild-Exponent bzw. dessen Differentialquotient beträgt z. B.

von $\lg t = 2{,}5$ bis $0{,}5$
$p = 0{,}8$ bis $1{,}0$
von $\lg t = 0{,}5$ bis $2{,}0$
$p = 1{,}0$ bis $1{,}3$

Abb. 210. Grund-, Auf- und Seitenriß der Schwärzungsfläche des Agfa-Kine-Positiv-Films.

Bei geringen Intensitäten dagegen beginnen die Kurven stark umzubiegen, bis sie besonders bei höheren Schwärzungen parallel zur $\lg t$-Achse verlaufen. Dies entspricht einem Wert von $p = 0$. Die Folge hiervon ist, wie die Zeitskalen auf der Aufrißfläche zeigen, daß die Zeitskalen bei sehr niedrigen Schwärzungen in die neutrale Zone (vgl. Abb. 208) umbiegen. Es ist also offenbar nicht möglich, bei Intensitäten von 10^{-4} Lux auch bei noch so großem t bzw. $J \cdot t$ höhere Schwärzungen als ca. 1,3 auf der Diapositivplatte zu erhalten.

Ganz ähnliche Beobachtungen machten Jones (*15*) und Hall. Sie geben in der folgenden Abb. 211 die Abhängigkeit der erreichbaren Maximalschwärzung von der Intensität bei drei verschiedenen Emulsionen an, wobei hervorzuheben ist, daß die Kurven für Ausentwicklung (30 Minuten Pyro-Entwickler, Vorschrift s. S. 298 unten) gelten.

Nach Abb. 211 ergeben sich für die kleinsten Intensitäten, welche die maximale Schwärzung einer Schicht entwickeln lassen, folgende Werte:

Diapositivemulsion	316,0 m-K.
Gewöhnlicher Film (Commercial-Film)	5,0 m-K.
Porträtfilm	0,070 m-K.

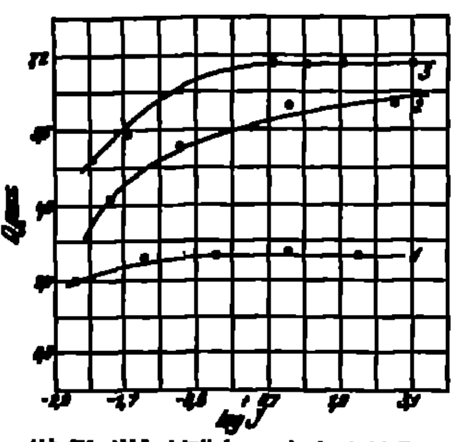


Abb. 211. Abhängigkeit der maximal entwickelbaren Schwärzung einer Schicht von der Intensität bei verschiedenen Emulsionen. ([illegible])

Kurve 1: Porträt-Film
Kurve 2: [illegible]-Platte } Kodak
Kurve 3: Commercial-Film

Unter maximaler Schwärzung ist bei diesen drei Angaben die höchste überhaupt bei einer Schicht zu erreichende Schwärzung verstanden, im Gegensatz zu der maximal bei einer bestimmten Intensität erreichbaren Schwärzung.

Zu den obenerwähnten Beobachtungen, daß die unempfindlichen Emulsionen einem größeren Einfluß der Intensitätsvariation unterliegen als die empfindlichen, haben TRIVELLI (3) und LOVELAND einen wertvollen Beitrag geliefert, indem sie die Abhängigkeit vom Intensitätseinfluß in den einzelnen Korngrößenklassen einer Emulsion untersuchten.

TRIVELLI und LOVELAND wählten die WRATTEN-Ordinary-Process-Platte als Untersuchungsobjekt, bei der, wie die Abb. 204 und 205 (S. 207) zeigen, eine starke Abhängigkeit der Dichten von der Belichtungsintensität vorhanden ist.

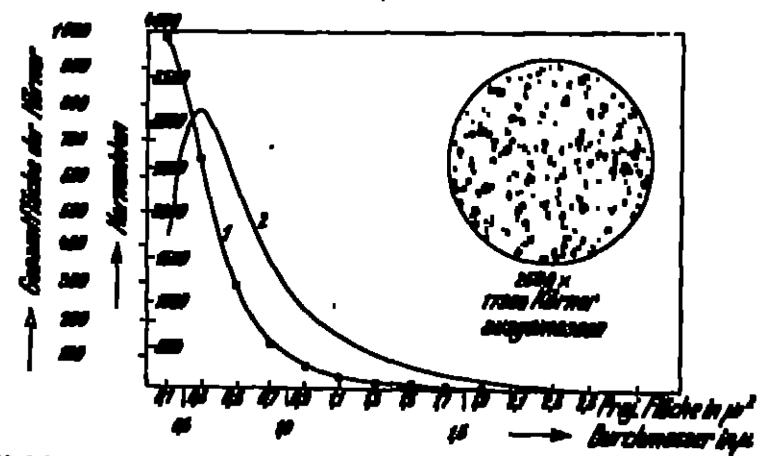


Abb. 212. Korngrößenverteilung in der W. u. W.-Process-Emulsion. (Zu den Abb. 213 und 214.) Kurve 1: Kornzahlen einer Korngrößenklasse je Flächeneinheit. Kurve 2: Gesamtfläche der Körner einer Korngrößenklasse.

Die Kornklassen wurden nach den bekannten Methoden (vgl. Kapitel II, A, c, S. 29) getrennt bzw. ausgezählt. Mit den abgetrennten Korngrößenfraktionen wurden Einkornschichten (vgl. S. 30) hergestellt und an diesen der Einfluß der Intensitätsvariation bei der Belichtung untersucht.

Abb. 212 gibt die Korngrößenverteilung der WRATTEN-Ordinary-Process-Platte wieder (vgl. Kapitel II, A, c, betr. Koordinateneinteilung und Masse).

Zunächst wurde die Zunahme der entwickelbaren Körner innerhalb einer Kornklasse ($0,3\,\mu^2$, entsprechend der maximal vorhandenen Korngröße) mit der Intensität bei konstantem $J \cdot t$ festgestellt. Abb. 213 enthält die diesbezüglichen Kurven. Jede Kurve gilt für ein konstantes $J \cdot t$.

Wie ersichtlich, geht bei einheitlicher Korngröße der Intensitätseffekt mit wachsendem $J \cdot t$ durch ein Maximum. Bei kleinem $J \cdot t$ ist die Differenz der entwickelbaren Körner zwischen kleinem J und großem J klein, sie wächst mit steigendem $J \cdot t$ und nimmt bei großem $J \cdot t$ wieder ab.

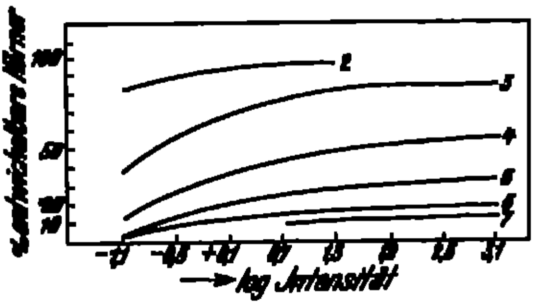


Abb. 213. Abhängigkeit der Zahl der entwickelbaren Körner einer Korngrößenklasse von der Belichtung bei Variation der Intensität. — Alle Kurven gelten für die Klasse $0,3\,\mu^2$. (Vgl. Abb. 212.) — Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Belichtungsstufen. — Jede Kurve für ein konstantes $J \cdot t$.

Das Verhalten der verschiedenen Kornklassen bei variierter Intensität zeigt Abb. 214. Alle Kurven gelten für ein gemeinsames $J \cdot t$.

Die Kurven der Abb. 214 ergeben den wichtigen und eindeutigen Befund, daß die Entwickelbarkeit der großen, d. h. empfindlichen Körner fast unabhängig und die der kleinen, unempfindlichen Körner stark abhängig von der Intensitätsvariation bei der Belichtung ist.

Für die Gesamtemulsion folgt hieraus, in Übereinstimmung mit den obenerwähnten Beobachtungen, daß beim Überwiegen unempfindlicher Körner in

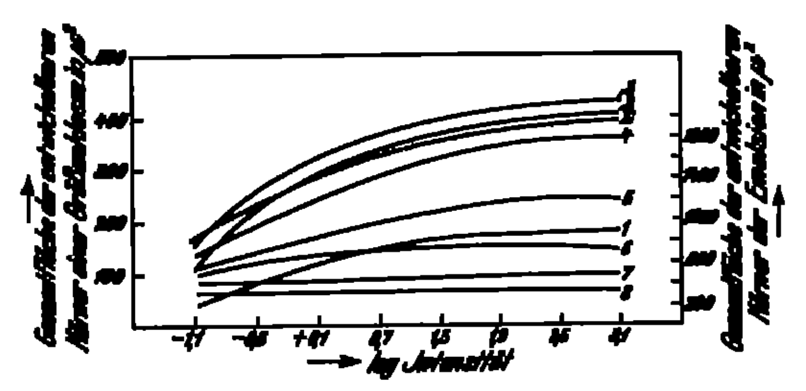


Abb. 214. Einfluß der Lichtintensität auf die verschiedenen Korngrößenklassen einer Emulsion. — Alle Kurven gelten für ein gemeinsames $J \cdot t$. (Belichtungsstufe 4 in Abb. 213.) — Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Korngrößenklassen. ($1 \sim 0,1\,\mu^2$, $2 \sim 0,2\,\mu^2$ usw.; vgl. Abb. 212.) — Kurve Σ gilt für die ursprüngliche (nicht fraktionierte) Emulsion. (Ordinatenmaßstab rechts.)

der Emulsion — wie im vorliegenden Falle der Wratten-Process-Emulsion eine starke Abhängigkeit der Emulsion vom Intensitätseinfluß resultiert, während beim Überwiegen hochempfindlicher Körner, wie dies bei den hochempfindlichen Emulsionen (Speed-Graflex, Abb. 196, und Kine-Negativ, Abb. 198) der Fall ist, eine fast völlige Unabhängigkeit der Emulsion vom Intensitäts-Effekt resultiert.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse lassen übereinstimmend folgende allgemeine Regeln über die Abhängigkeit der Schwärzungskurven von der Lichtintensität bezüglich verschiedener Emulsionstypen erkennen:

1. Der Einfluß der Intensität auf die Schwärzungskurve ist bei unempfindlichen Emulsionen größer als bei hochempfindlichen. — Das gleiche gilt für die Kornklassen innerhalb einer Emulsion: Die Entwickelbarkeit der großen, empfindlichen Körner ist fast unabhängig, die der kleinen sehr stark abhängig von der Belichtungsintensität.

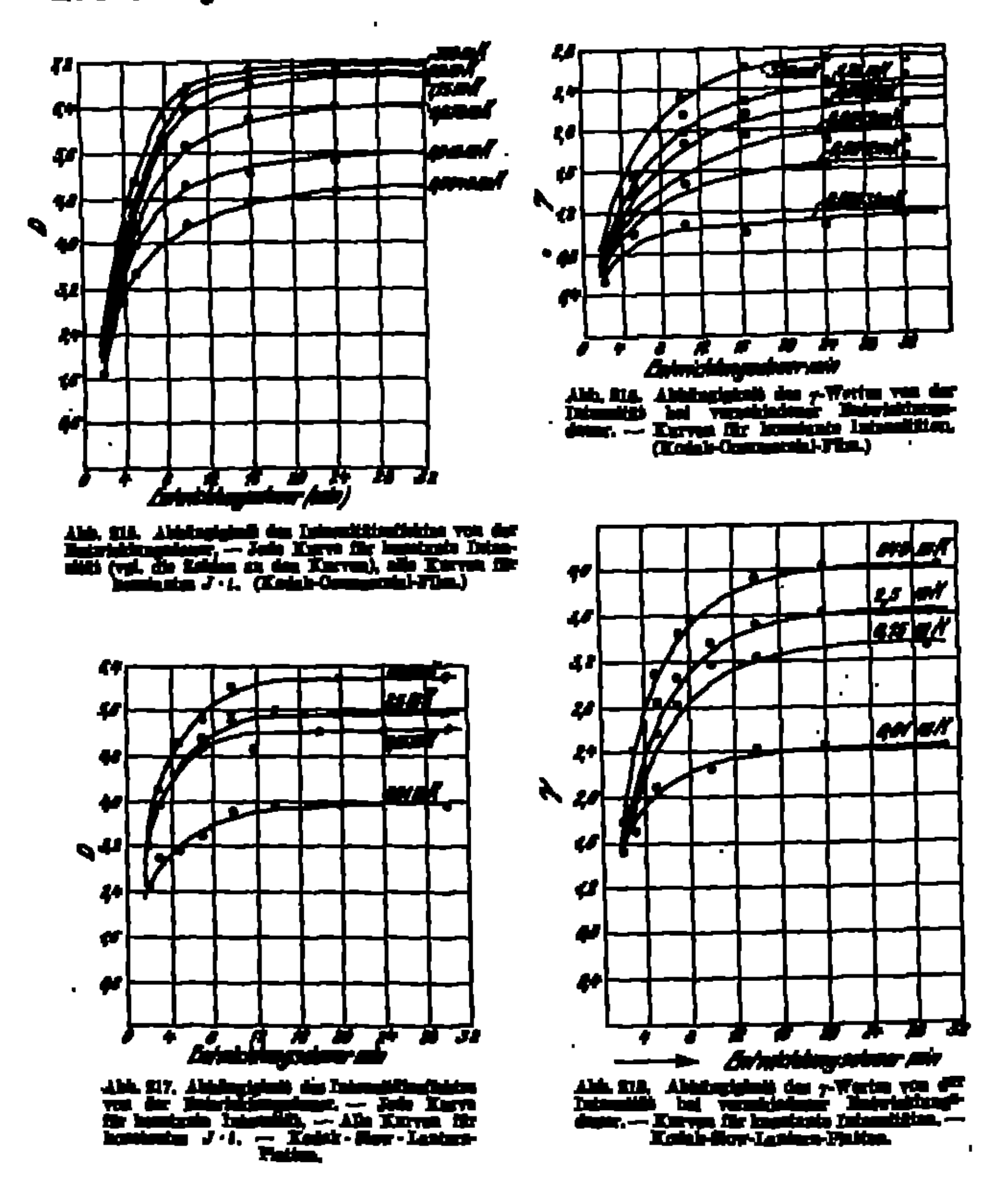


Abb. 216. Abhängigkeit der Intensitätsfaktoren von der Entwicklungsdauer. — Jede Kurve für konstante Intensität (vgl. die Zahlen an den Kurven), alle Kurven für konstantes $J \cdot t$. (Kodak-Commercial-Film.)

Abb. 218. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität bei verschiedener Entwicklungsdauer. — Kurven für konstante Intensitäten. (Kodak-Commercial-Film.)

Abb. 217. Abhängigkeit der Intensitätsfaktoren von der Entwicklungsdauer. — Jede Kurve für konstante Intensität. — Alle Kurven für konstantes $J \cdot t$. — Kodak-Slow-Lantern-Platten.

Abb. 219. Abhängigkeit des γ-Wertes von der Intensität bei verschiedener Entwicklungsdauer. — Kurven für konstante Intensitäten. — Kodak-Slow-Lantern-Platten.

2. Wird das Schwärzungsgesetz in der Form

$$J \cdot t^p$$

dargestellt, so ist der Exponent p abhängig von der Intensität und der entwickelten Dichte. p kann sowohl Werte kleiner als 1 als auch Werte größer als 1 annehmen.

3. Die γ-Werte der Schwärzungskurven werden bei den hochempfindlichen Emulsionen weniger als bei unempfindlichen Emulsionen von der Intensität beeinflußt; Arens und Eggert beobachteten bei der Agfa-Extra-Rapid-Platte eine geringe Variation der γ-Werte der Zeitskalen (vgl. Abb. 198a, Aufriß), dagegen starke Veränderungen der γ-Werte bei der Kine-Positiv-Emulsion und Diapositivemulsion. Jones und Hall fanden für alle hochempfindlichen Emulsionen keine Veränderung der γ-Werte mit variablem J, doch starke γ-Variationen bei unempfindlichen Emulsionen. In allen Fällen nimmt γ mit steigender Intensität zu.

91. Die Abhängigkeit des Einflusses der Lichtintensität auf die entwickelte Dichte von den Entwicklungsbedingungen. Jones und seine Mitarbeiter haben ihre Untersuchungen über die Abhängigkeit des Schwärzungsgesetzes von der Intensität auch auf den Einfluß verschiedener Entwicklungsbedingungen ausgedehnt. Sie variierten sowohl die Entwicklersubstanzen (s. Jones [14], Hall und Briggs) als auch die Entwicklungsdauer (vgl. Jones [18] und Hall).

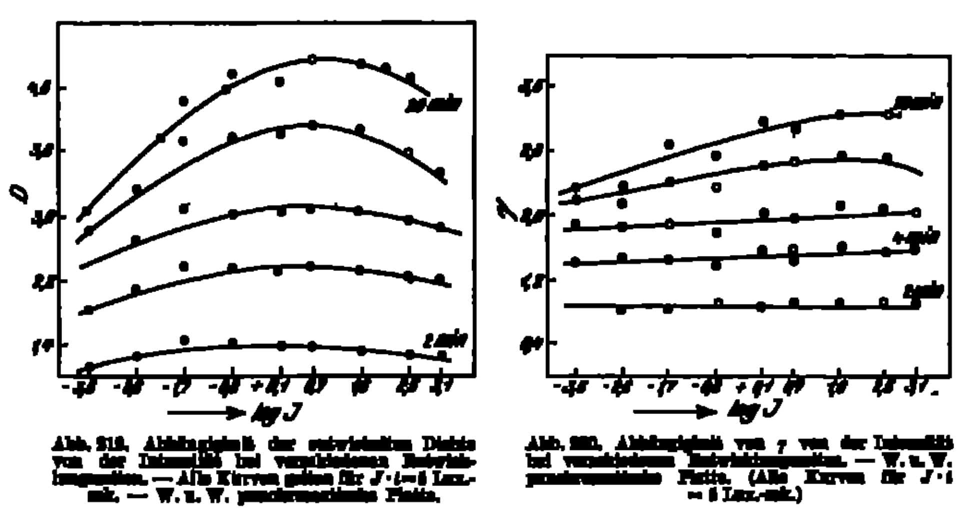


Abb. 219. Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der Intensität bei verschiedenen Entwicklungszeiten. — Alle Kurven gelten für $J \cdot t = 5$ Lux-sek. — W. u. W. panchromatische Platte.

Abb. 220. Abhängigkeit von γ von der Intensität bei verschiedenen Entwicklungszeiten. — W. u. W. panchromatische Platte. (Alle Kurven für $J \cdot t = 5$ Lux-sek.)

Für drei bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnte Emulsionen sind in den Abb. 215 bis 220 die Dichten bzw. γ-Werte für verschiedene J-Werte und verschiedene Entwicklungszeiten aufgetragen. Jede Kurve gilt für konstante Belichtung (gleiches J und gleiches t).

Abb. 215 und 216. Commercial-Film.

Abb. 217 und 218. Diapositivplatte (Slow-Lantern-Plate).

Abb. 219 und 220. W. u. W. Panchromaticplate.

Die Darstellungsart der Ergebnisse für die panchromatische Platte ist anders als die für die beiden anderen Emulsionen. Während einmal auf der x-Achse Entwicklungszeiten aufgetragen sind, gelten im anderen Fall (panchromatische Schicht) die Zahlen der x-Achse für die (lg)-Intensitäten. In beiden Fällen werden gleiche $J \cdot t$-Werte betrachtet, und zwar sind im Verlauf der einzelnen Kurven der Abb. 219 und 220 die Intensitäten und Zeiten verschieden, dagegen bei den einzelnen Kurven der Abb. 215—218 Intensitäten und Zeiten konstant.

Dementsprechend ist aus den Kurven der Abb. 219—220 der Einfluß der Entwicklungsdauer auf die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz direkt an der mehr oder minder starken Krümmung der Kurven zu erkennen. Im Falle der

Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes müßten die Kurven geradlinig und parallel zur x-Achse verlaufen.

Um aus den Kurven der Abb. 215—218 die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei verschiedenen Intensitäten und Entwicklungszeiten untereinander vergleichen zu können, betrachtet man die Dichtenunterschiede bei den einzelnen Entwicklungszeiten. Bei Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes würden alle Kurven in eine zusammenfallen.

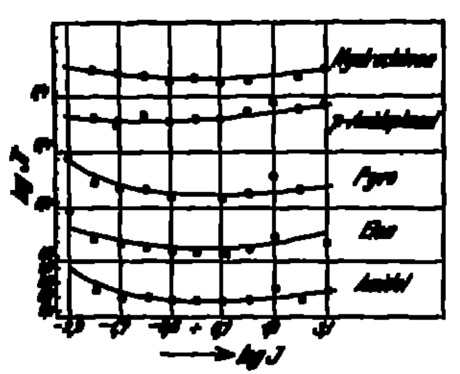


Abb. 221. Abhängigkeit des Intensitätsfehlers von der Entwicklersubstanz. — Kurven für konstante Dichten. (Vgl. Tabelle 175.) — EASTMAN-Slow-Lantern-Platten.

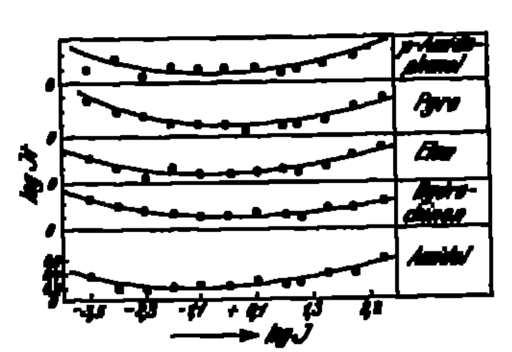


Abb. 222. Abhängigkeit des Intensitätsfehlers von der Entwicklersubstanz. — Kurven für gleiche und konstante Dichten. (Vgl. Tabelle 175.) — EASTMAN-40-Platten.

Wie ersichtlich ist, nehmen die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz in allen Fällen mit der Entwicklungsdauer zu und erreichen bei Ausentwicklung ein Maximum, wie besonders die Kurven der Abb. 219—220 zeigen. Als Zeit der Ausentwicklung ergibt sich ca. 20 Minuten, denn von diesem Zeitpunkt ab nehmen die Kurven ungefähr parallelen Verlauf an, wodurch die Konstanz der Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz angezeigt wird.

Abb. 223. Abhängigkeit des Intensitätsfehlers von der Entwicklersubstanz. — Kurven gelten für gleiche und konstante Dichten. (Vgl. Tabelle 175.) EASTMAN-40-Platten.

Was im vorstehenden für die einzelnen Dichten der Schwärzungskurven gefunden wurde, gilt auch für die Steilheit, d. h. für den γ-Wert der Kurven. Auch hier nehmen die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz mit der Entwicklungsdauer zu, um bei Ausentwicklung (20 Minuten) gegen eine Grenze zu konvergieren.

Die Expositionen ($J \cdot t$) bei den Kurven der Abb. 215 und 217 entsprechen dem Beginn der neutralen Zone der Schwärzungskurve. In den Grenzwerten der erreichten Dichten kommt daher die bereits obenerwähnte maximal mit einer bestimmten Intensität zu erreichende Schwärzung zum Ausdruck.

Die Bedeutung der *Zusammensetzung des Entwicklers*, insbesondere der Entwicklersubstanz für die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz ist von JONES, HALL und BRIGGS für drei verschiedene Emulsionen untersucht worden. Die Ergebnisse sind in den Kurven der Abb. 221—223 wiedergegeben. Die näheren Versuchsbedingungen sind in Tabelle 175 zusammengestellt. Die Ent-

wicklungszeiten wurden so gewählt, daß bei einer bestimmten Exposition (Tabelle 175, Spalte 3 und 4) (konst. J und konst. t) innerhalb einer Versuchsreihe (einer Emulsion) von allen Entwicklern die gleiche Dichte entwickelt wurde (Tabelle 175, Spalte 2).

Tabelle 175. Versuchsdaten zu den Abb. 221—223.

Emulsion	Dichte	J m-K.	Belichtung m-K.-sek.	Entwicklungszeiten					
				FeC_2O_4	Hydrochinon	p-Amidophenol	Pyro	Elon	Amidol
EASTMAN Slow Lantern	2,00	1,25	2,5		10m	10m [1]	5m 30s	4m 15s	4m 30s
EASTMAN 33 ..	1,60	1,25	1,25		7m	13m 30s	4m 30s	9m	5m 30s
EASTMAN 40 ..	2,40	0,625	10,00	12m	7m 45s	6m 45s	5m	5m 30s	5m 55s

[1] Hier wurde eine Dichte von 1,5 (bei 2,5 m-K.-sek.) entwickelt.

Die alkalischen Entwicklerlösungen wurden nach folgendem Schema angesetzt:

Entwicklersubstanz m/20.

Na_2CO_3	50 g	KBr	1 g
Na_2SO_3	50 g	Wasser	1000 ccm

Beim Amidolentwickler fiel das Alkali (Na_2CO_3) fort. Der Eisenoxalatentwickler wurde nach folgender Vorschrift hergestellt:

I. $K_2C_2O_4$	25 g	II. $FeSO_4$	25 g
Wasser	75 ccm	H_2SO_4 konz.	0,25 g
		Wasser	75 ccm

Vor Gebrauch wurden 1 Teil von II mit 3 Teilen von I gemischt.

Die Kurven der Abb. 221—223 gelten für konstante Dichten. Die Durchbiegung dieser Kurven — das verschiedene $J \cdot t$ bei verschiedenen J für konstante Dichten — ist ein Maß für die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz. Es läßt sich kein wesentlicher Einfluß der Entwicklerzusammensetzung bzw. der Entwicklersubstanz auf das Schwärzungsgesetz erkennen. Die Kurven zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung untereinander. Die Abweichungen liegen zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen.

92. Die Abhängigkeit des Einflusses der Strahlungsintensität auf die Schwärzungskurve von der Strahlenart. Lichtstrahlen. In den vorhergehenden Abschnitten Nr. 89—91 ist der Einfluß der Intensität auf die Schwärzungskurve bei Bestrahlung der Schicht mit Licht behandelt worden. Alle dort erwähnten Versuche wurden mit weißem und nicht mit monochromatischem Licht angestellt.

Über die Wirkung von Licht verschiedener Wellenlängen liegen Beobachtungen von BECKER (1) und WEBER vor. Die folgende Tabelle 176 enthält die SCHWARZSCHILD-Exponenten p einiger Emulsionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ des zur Bestrahlung der Schichten angewandten Lichtes.

Tabelle 176. Abhängigkeit der SCHWARZSCHILD-Exponenten p von λ.

Schichtart	SCHWARZSCHILD-Exponent (p)		
	Blau	Grün	Rot
SCHLEUSSNER	0,93	0,90	0,90
Agfa-Film	0,92	0,91	—
PERUTZ-Perorto	0,78	0,78	0,79
WRATTEN-Pinacyanol	0,86	—	0,89

Ein Einfluß der Wellenlänge des Lichtes auf das Schwärzungsgesetz ist hiernach nicht zu bemerken.

Röntgenstrahlen. Die ersten Versuche über das Schwärzungsgesetz bei Röntgenstrahlen machte KRÖNCKE (1). Seine Versuchsanordnung war so, daß

die Intensität der Strahlung proportional mit dem Strom der Röntgenröhre variiert wurde. Die Belastung der Röhre war 20 kV. Die Intensität wurde maximal im Verhältnis 1 : 4 variiert. Es wurde mit ungefilterter, also inhomogener Strahlung operiert. Als Entwickler wurde Eisenoxalat angewandt. Tabelle 177 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 177. Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der Intensität der Röntgenstrahlen bei gleichem $J \cdot t$ (KRÖNCKE).

Intensität mA der Röhre	Belichtungsdauer Minuten	Dichte	Intensität mA der Röhre	Belichtungsdauer Minuten	Dichte
1,0	12,0	1,09	3,0	4,0	1,16
2,0	6,0	1,15	4,0	3,0	1,15

Versuche mit monochromatischer Strahlung machten GLOCKER (2) und TRAUB. Sie verwandten die Strahlung von Se mit $\lambda = 1{,}10$ ÅE., Ag mit $\lambda = 0{,}56$ ÅE. und Sb mit $\lambda = 0{,}47$ ÅE. Die maximale Intensitätsvariation betrug 1 : 6,6. Einige Dichten mit zugehörigen SCHWARZSCHILD-Exponenten p sind in Tabelle 178 verzeichnet.

Tabelle 178. Der SCHWARZSCHILD-Exponent p bei verschiedenen Schwärzungen, welche durch verschiedene Röntgenstrahlenintensitäten hervorgerufen wurden.

Dichte	Exponent p	Dichte	Exponent p	Dichte	Exponent p	Dichte	Exponent p
0,4	0,99	0,65	0,98	0,85	0,95	1,0	1,0
0,6	1,04	0,85	0,99	1,0	1,0	1,4	0,98

Als Entwickler verwandten GLOCKER und TRAUB den auf S. 183 verzeichneten Adurolentwickler.

Weiterhin fand BOUWERS (1) bei einer maximalen Intensitätsvariation von 1 : 9 einen Wert für p von

$$p = 0{,}99 \pm 0{,}03 .$$

Übereinstimmend fanden also alle Autoren, daß bei Röntgenstrahlen das Reziprozitätsgesetz mit großer Annäherung gilt. Dieses Ergebnis gilt sowohl für verschiedene Entwickler als auch für verschiedene Emulsionen.

β-Strahlen und α-Strahlen. Für β-Strahlen, also für schnelle Elektronen, fand BOTHE (1, 248) die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes.

Der β-Strahler bestand aus einem 0,4 mm dicken Nickeldraht, der mit Ra E (Äquivalent 0,2 mg Ra) aktiviert war und in einer Bleirinne lag. Das Präparat befand sich unter einem evakuierten Glasbehälter, so daß es nur nach unten auf einen Teller strahlte. Dieser trug ein ca. 2,5 cm langes zentrales Ansatzrohr, welches unten durch eine 6-mm-Blende aus 2 mm Messingblech mit Glimmerblatt verschlossen war. In der Mitte des Ansatzrohres befand sich eine zweite Blende aus 2 mm Bleiblech von der gleichen Öffnung. Die photographische Platte (Agfa-Extra-Rapid) lag in einer Kassette, deren Deckel aus 0,02 mm Al bestand, so daß diese im Verein mit dem Glimmerblatt die α-Strahlen von dem nachgebildeten Ra F gerade absorbiert. Die ganze Vorrichtung war derartig angelegt, daß außer der direkten Strahlung nur noch solche Strahlen, die mindestens dreimal an leichtatomigen Substanzen reflektiert waren, auf die Schicht gelangen konnten. Die Intensität wurde durch Veränderung des Abstandes zwischen Präparat und Schicht variiert, und zwar maximal im Verhältnis 1 : 50. Die Expositionszeiten bewegten sich zwischen 4 Minuten und

14 Stunden. Das Abklingen des Präparates bei den langen Belichtungszeiten wurde in Rechnung gezogen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Kurven der Abb. 224 dargestellt. Die einzelnen Kurven gelten für gleiche $J \cdot t$-Werte. Da sie parallel zur x-Achse verlaufen, bestehen keine Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz. Eine genaue Fehlerrechnung ergab

$$p = 1{,}00 \pm 0{,}01\ .$$

Daß die β-Strahlen sich in bezug auf das $J \cdot t$-Gesetz den Röntgenstrahlen so ähnlich verhalten, ist nicht verwunderlich, da die Röntgenstrahlen in der Schicht Elektronen frei machen, mithin also das latente Bild der Röntgenstrahlen auch durch Elektronen — wenn auch nicht von der Geschwindigkeit der β-Strahlen — erzeugt wird.

Für Elektronen von 1500 und 5520 Volt hat Nacken (1) gefunden, daß das Reziprozitätsgesetz (allerdings bei offenbar großen Versuchsfehlern) praktisch gilt. Bei den Versuchen mit den 5520-Volt-Elektronen wurde J im Verhältnis 1 : 3600 variiert.

Schließlich ergab sich aus den Beobachtungen von H. Salbach (1, 114) auch für α-Strahlen die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes. Die Versuchsanordnung ist zum Teil bereits auf S. 185 geschildert (Präparat usw.). Entwickelt wurde mit einem Pottasche-Glycinentwickler. Es wurden drei verschiedene Emulsionen untersucht. Die Intensitätsvariation geschah mit Hilfe eines Röhrenphotometers. Die Intensitäten wurden elektroskopisch (relativ) gemessen. Nach der Ionisationsmethode erhielt man für die vier verschiedenen Lochweiten die Werte:

$$1 : 2{,}19 : 3{,}78 : 8{,}63$$

gegenüber den aus der Lochweite berechneten von:

$$1 : 2{,}25 : 4 : 9\ .$$

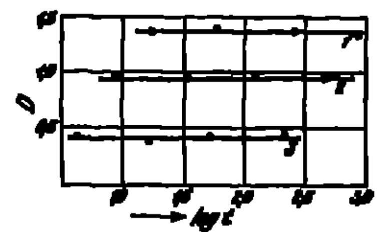


Abb. 224. Abhängigkeit der entwickelten Schwärzung von der Intensität der β-Strahlen. — Jede Kurve für konstantes $J \cdot t$.

Für die drei untersuchten Schichten ergaben sich die folgenden Werte für p:

1. Agfa-Extra-Rapid: $p = 0{,}98$
2. Schleussner: $p = 1{,}01$
3. Jahr: $p = 1{,}01$.

In Abb. 225 sind die Schwärzungskurven der Schleussner-Platte bei den verschiedenen Intensitäten wiedergegeben. Durch Verbinden von Punkten gleicher $J \cdot t$-Werte auf den einzelnen Kurven ergibt sich eine annähernd für x-Achse parallele Gerade, d. h. es erzeugen gleiche $J \cdot t$ bei verschiedenen J gleiche Schwärzungen.

98. Der Intermittenzeffekt. Ähnlich wie die Variation der Belichtungsintensität hat auch die Unterbrechung der Belichtung auf die entwickelte Schwärzung Einfluß. Aufeinanderfolgende Belichtungen summieren sich also nicht zu der gleichen entwickelten Schwärzung, wie die der Summe der Teilbelichtungen entsprechende kontinuierliche Belichtung ergibt.

Beobachtungen mehr qualitativer Art über diesen „Intermittenzeffekt" haben zuerst Schwarzschild (1), Abney (2), Englisch (1), Sheppard (14, 223) und Mees, weiterhin Renwick (1), Jones (1) gemacht. Wie schon teilweise von diesen Autoren gefunden wurde, spielen bei der Auswirkung des Intermittenzeffektes auf die entwickelte Dichte folgende Faktoren eine Rolle:

1. Die Zahl der Unterbrechungen der Belichtung.
2. Das Verhältnis der Dauer der dunklen zur hellen Periode (q).
3. Die Wellenlänge des Lichtes.
4. Die Größe der Gesamtbelichtung bzw. das Gebiet der Schwärzungskurve, in welches die entwickelte Dichte fällt.
5. Die Intensität der Lichtquelle.
6. Die Art der Emulsion.

In neuerer Zeit haben DAVIS (2) sowie WEINLAND (1) Messungen über die Größe des Intermittenzeffektes in Abhängigkeit von den erwähnten Faktoren gemacht.

Die Untersuchungsmethoden dieser beiden Autoren unterscheiden sich in einem sehr wesentlichen Punkt, welcher zugleich ganz allgemein die verschiedenen Möglichkeiten der Untersuchungsart des Intermittenzeffektes zeigt: Während DAVIS zur Ausführung der intermittierenden Belichtung eine Scheibe mit stufenartigem Sektor (über dieses Sensitometer s. B. DAVIS [1]) nach

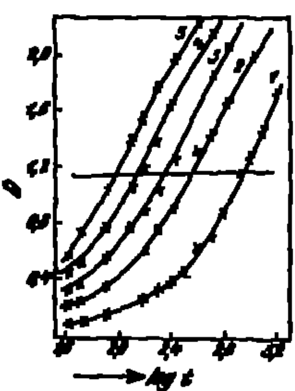


Abb. [illegible]. Schwärzungskurven mit σ-Sektoren bei verschiedenen Intensitäten. — Die Schnittlinie der Kurven verbindet Punkte von gleichem $J \cdot t$. $J_1 : J_2 : J_3 : J_4 : J_5 = 1 :$ [illegible]

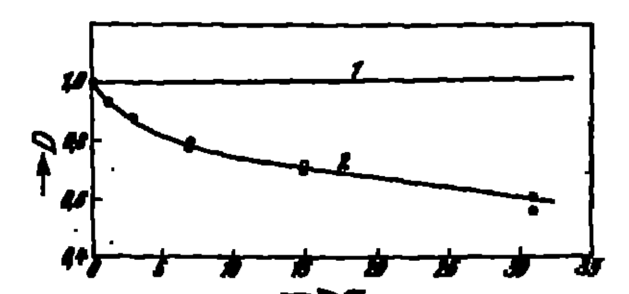


Abb. [illegible]. Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von dem Verhältnis der Zeitdauer der dunklen und der hellen Periode (q).
Kurve 1: kontinuierliche Belichtung.
Kurve 2: intermittierende Belichtung.

Art der SCHEINER-Scheibe verwandte, arbeitete WEINLAND mit einer bzw. mehreren Scheiben, die je einen Sektor von einer gewissen Apertur hatten. Bei DAVIS wurden also alle Expositionen über das ganze aufgenommene Gebiet der Schwärzungskurve in einem Arbeitsgang gemacht, wobei alle Expositionen in die gleiche Zahl Teilexpositionen unterteilt wurden. WEINLAND dagegen belichtete die einzelnen Belichtungsstufen der Schwärzungskurve einzeln, hintereinander als Zeitskala. Hierbei wurden die verschiedenen Expositionen in eine der Größe der Exposition proportionale Zahl von Teilexpositionen unterteilt. WEINLAND arbeitete außerdem mit monochromatischem Licht (Hg-Lampe und Filter) und DAVIS mit weißem Licht (Farbtemperatur [illegible] C). Die klareren und eindeutigeren Verhältnisse dürften also bei WEINLAND vorliegen.

Im folgenden werden die Resultate von WEINLAND und DAVIS besprochen.

Der Einfluß des Verhältnisses Dunkelperiode : Hellperiode (q) und der Unterbrechungszahl. Die Einflüsse dieser beiden Faktoren sind miteinander verknüpft.

Die Abb. 226 und 227 enthalten Kurven nach Versuchen WEINLANDS (1, 346), welche die Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von diesen beiden Faktoren erkennen lassen. Bei diesen Versuchen ist der Intermittenzeffekt auf eine Lichtmenge bezogen, welche bei kontinuierlicher Aufstrahlung die Schwärzung 1 ergab.

Die Kurve 2 der Abb. 226 gibt die Resultate **zweier Versuchsreihen** wieder, bei denen folgendermaßen verfahren wurde:

Versuchsreihe	Dauer der hellen Periode	Dauer der dunklen Periode / Dauer der hellen Periode q	Zahl der Unterbrechungen pro Sekunde	Versuchsanordnung
1	konstant	variiert	variiert	Sektoren verschiedener Apertur, Umdrehungsgeschwindigkeit variiert so, daß helle Periode konstant.
2	variiert	variiert	konstant	Sektoren wie oben, Umdrehungsgeschwindigkeit konstant.

J = konstant.

Da beide Versuchsreihen durch die gleiche Kurve wiedergegeben werden, ergibt sich, daß offenbar der Einfluß der **Unterbrechungszahl** gegenüber dem des Verhältnisses q bei den vorliegenden Versuchsverhältnissen zu vernachlässigen ist. Mit wachsendem Verhältnis q, d. h. also mit Zunahme der Dauer der dunklen Periode wächst der Intermittenzeffekt. Die Kurve wird wiedergegeben durch eine Exponentialgleichung der Form

$$\Delta D = a \cdot q^b,$$

wobei a und b Konstanten bedeuten, die abhängig von der Emulsionsart sind.

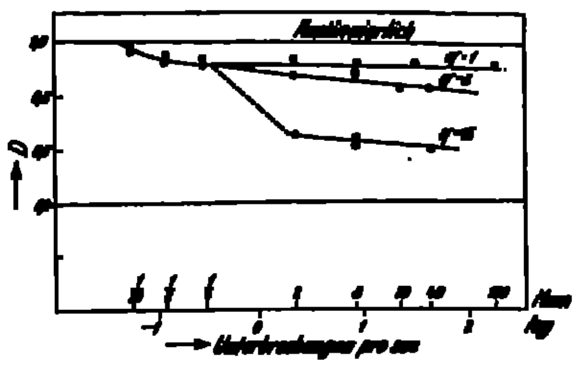


Abb. 227. Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Zahl der Unterbrechungen bei verschiedenem Verhältnis Dunkel-Hell-Periode (q).

Für die Kurve 2 der Abb. 226 ergab sich z. B. für

$$a = 0{,}80; \quad b = 0{,}5 \quad \text{(Cramer-Kontrastplatte)}.$$

Für eine Wratten panchromatische Platte war:

$$a = 0{,}52; \quad b = 0{,}60\,.$$

Abb. 227 zeigt, wie weit die Unterbrechungszahl Einfluß auf die Größe des Intermittenzeffektes hat. Wie ersichtlich, ist bei Unterbrechungen von einmal in 20 Sekunden bis einmal in 4 Sekunden der Intermittenzeffekt unabhängig von dem Verhältnis q. Bei Unterbrechungszahlen über zweimal je Sekunde dagegen spielt nur noch der Einfluß von q eine Rolle, und der Einfluß der Unterbrechungszahl ist fast zu vernachlässigen.

Der Einfluß von λ auf den Intermittenzeffekt (s. Weinland [*1*, 344]). Abb. 228 und 229 zeigen, daß der Intermittenzeffekt — wieder, wie oben, bezogen auf eine kontinuierliche Belichtung entsprechend der Dichte 1 — von der Wellenlänge des Lichtes sehr verschieden bei den einzelnen Schichten abhängig ist. Während bei der Cramer-Process-Platte eine deutliche Zunahme des Effektes vom Ultraviolett nach dem Sichtbaren hin festzustellen ist, ist bei der hochempfindlichen Eastman-Speedway-Platte der Intermittenzeffekt nur wenig abhängig von λ.

Die Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Strahlungsintensität. Über die Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Intensität

der Lichtquelle hat DAVIS (2) umfangreiche Versuche gemacht. Er fand, daß das Vorzeichen des Effektes, welches von den älteren Beobachtern[1] nur als negativ (relativ zur Wirkung kontinuierlicher Bestrahlung) gefunden wurde, sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann, je nach der Intensität der Strahlungsquelle bei der Belichtung.

In Abb. 230 sind die Abweichungen ΔD der intermittierend und kontinuierlich aufgenommenen Schwärzungskurven (bezogen auf die kontinuierliche S-Kurve) von einer hochempfindlichen Emulsion bei verschiedenen Belichtungsintensitäten dargestellt.

Abb. [illegible]. Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Wellenlänge bei einer hochempfindlichen Schicht.
Kurve 1: kontinuierliche Belichtung.
Kurve 2: intermittierende Belichtung.
(EASTMAN-Speedway.)

Ähnliche Verhältnisse, wie in Abb. 230 ergaben sich auch bei allen anderen von DAVIS untersuchten Emulsionsarten (Process-Platten, sensibilisierten Schichten): In allen Fällen veränderte sich das Vorzeichen der Intermittenzabweichungen mit steigender Belichtungsintensität von negativ nach positiv. Bei den Versuchen wurde 16mal intermittiert (gemittelt aus 8, 16 und 32 Intermittenzen), bei einer Intermittenzzahl von 4 je Sekunde (vgl. die Arbeitsweise von DAVIS, s. Einleitung).

Der Einfluß der Größe der Gesamtbelichtung auf den Intermittenzeffekt. — Kontinuierliche und intermittierende Belichtung als Vor- und Nachbelichtung. Die Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Gesamtbelichtung bzw. von der erreichten, entwickelten Dichte zeigt die Abb. 230. Wie ersichtlich, wächst die Intermittenzabweichung von der Schwelle der Schwärzungskurve ab zunächst ziemlich schnell an, erreicht bei Dichten von 0,4—0,6 ein Maximum, um schließlich nach höheren Schwärzungen wieder langsam zu verschwinden. DAVIS fand bei allen seinen Versuchen und Emulsionen ähnliche Verhältnisse.

Abb. [illegible]. Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Wellenlänge bei einer unempfindlichen Emulsion. (Photomechanische Platte.)
Kurven 1: kontinuierliche Belichtung.
Kurven 2: intermittierende Belichtung.

Etwas abweichend hiervon sind die Beobachtungen von WEHLAND (1), welcher zwar auch ein Ansteigen der Intermittenzabweichungen von der Schwelle ab und ein Maximum bei Schwärzungen von 0,6—0,8, aber dann ein Parallellaufen der intermittierend und kontinuierlich aufgenommenen Schwärzungskurven bis zu Schwärzungen von 1,5—2 findet (CRAMER-Kontrast und WRATTEN-Panchromatisch).

WEHLAND (1) machte außerdem noch die für das Wesen des Intermittenzeffektes sehr wichtige Feststellung, daß mit einer steigenden kontinuierlichen Vorbelichtung die Intermittenzabweichungen abnehmen und den Wert 0 erreichen, wenn die Vorbelichtung genügt, um eine entwickelte Schwärzung zu ergeben, die ungefähr dem Erreichen des geraden Teiles der Schwärzungskurve

[1] Vgl. S. 307 unten.

Tabelle 179. Einfluß von kontinuierlicher Vorbelichtung auf den Intermittenzeffekt. — Gesamt-$J \cdot t \sim 10$ sek. kontinuierliche Belichtung $q = 15$ (vgl. S. 308). — CRAMER-Kontrastplatte.

Kontinuierliche Vor- bzw. Nachbelichtung Sekunden	D bei kontinuierlicher Vorbelichtung	D bei kontinuierlicher Nachbelichtung	Kontinuierliche Vor- bzw. Nachbelichtung Sekunden	D bei kontinuierlicher Vorbelichtung	D bei kontinuierlicher Nachbelichtung
0	0,64	0,64	6	1,0	0,73
1	0,70	0,63	7	1,0	0,75
2	0,80	0,66	8	1,0	0,85
3	0,87	0,67	9	1,0	0,92
4	0,94	0,70	10	1,0	1,0
5	0,97	0,73			

entspricht. In Tabelle 179 sind die Zahlen einer entsprechenden Versuchsreihe zusammengestellt: Es wurde eine konstante Lichtmenge aufgestrahlt. Kontinuierlich aufgestrahlt ergab sie eine entwickelte Dichte von 1,0. Diese Lichtmenge wurde nun verschieden unterteilt:

1. In eine kontinuierliche Vorbelichtung und intermittierende Nachbelichtung.

2. In eine intermittierende Vorbelichtung und kontinuierliche Nachbelichtung.

Sobald also eine kontinuierliche Vorbelichtung von ca. 6 Sekunden gegeben wird, verschwindet der Intermittenzeffekt, während er bei der gleichen Zusammensetzung kontinuierlicher Belichtung + intermittierender Belichtung aber mit der kontinuierlichen Belichtung als Nachbelichtung noch sehr beträchtlich ist. Die 6 Sekunden kontinuierliche Belichtung entsprechen dem Punkt der Schwärzungskurve der CRAMER-Kontrastplatte, wo der gerade Teil der Kurve erreicht ist.

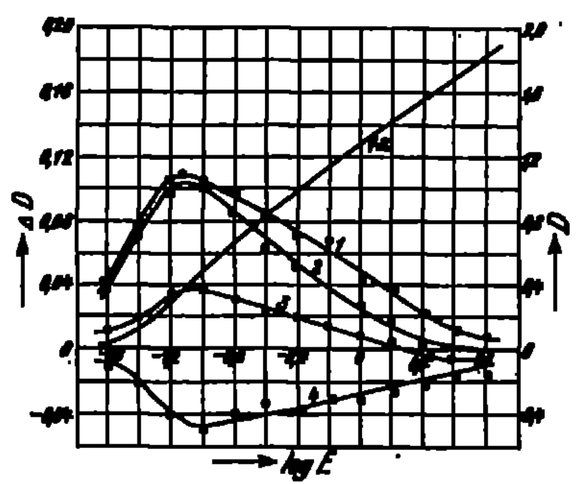


Abb. 230. Intermittenzeffekt bei verschiedenen Lichtintensitäten. (ΔD = Dichtedifferenz zwischen intermittierender und kontinuierlicher Belichtung.)
Kurve 1: 4 m-Kerzen. Kurve 2: 1 m-Kerze. Kurve 3: 0,1 m-Kerzen. Kurve 4: 0,03 m-Kerzen.
Kurve 1a ist die Schwärzungskurve für kontinuierliches Licht (Maßstab rechts), zu Kurve 1 gehörig. — 16 Unterbrechungen.

Aus diesem Versuch folgt, daß die Verschiedenheiten der entwickelten Schwärzungen, wie sie durch den Intermittenzeffekt hervorgerufen werden, offenbar durch den **anfänglichen Aufbau** des latenten Bildes bedingt werden.

Die Abhängigkeit des Intermittenzeffektes von der Emulsionsart. Hierüber läßt sich bis jetzt noch nichts aussagen. Wenigstens lassen die Versuche von DAVIS (*8*), der eine ganze Reihe verschiedener Emulsionen untersuchte, keine Regel erkennen. Aus den Versuchen WEINLANDS (*1*) könnte geschlossen werden, daß hochempfindliche Emulsionen kleinere Intermittenzeffekte zeigen als unempfindliche (vgl. Abb. 228 und 230), was mit den entsprechenden Beobachtungen beim $J \cdot t$-Gesetz übereinstimmen würde.

94. Überblick und theoretische Deutung der Ergebnisse. Werden die vorstehend erwähnten Experimentalergebnisse zusammengefaßt, so lassen sich folgende Sätze über die Abhängigkeit der entwickelten Schwärzung von der Intensität der absorbierten Strahlung aufstellen:

1. Lichtstrahlen.

Bei Bestrahlung der Bromsilbergelatineschichten mit Licht verschiedener Intensität gilt für die entwickelte Schwärzung in keinem Fall das Reziprozitätsgesetz. Die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz sind eine Funktion von der Intensität und der Schwärzung. Die Abhängigkeit der entwickelten Schwärzungen von den absorbierten Lichtmengen wird daher in vollständiger Darstellung nicht durch eine Kurve, sondern durch eine Fläche (Schwärzungsfläche) wiedergegeben (s. Nr. 89, S. 289).

Abhängig von der Intensität ist auch die höchste entwickelbare Schwärzung (d. h. es wird selbst bei den höchsten $J \cdot t$ nur ein Teil des Silbers der Schicht entwickelbar), und zwar nähert sich diese mit steigender Intensität der überhaupt maximal entwickelbaren Schwärzung der Schicht. (Alles Silber der Schicht wird entwickelbar.) Die kleinste Intensität, welche die (überhaupt) maximal entwickelbare Schwärzung einer Emulsion herbeiführen kann, ist bei technischen AgBr-Gelatineschichten im allgemeinen annähernd umgekehrt proportional der Empfindlichkeit der Schicht (vgl. S. 300).

Hochempfindliche Emulsionen zeigen im allgemeinen geringere Abweichungen von dem Reziprozitätsgesetz als unempfindliche Emulsionen. Insbesondere ist bei den letztgenannten auch der γ-Wert, d. h. die Steilheit der Schwärzungskurven in weit höherem Maße von der Intensität abhängig als bei den hochempfindlichen Emulsionen (s. S. 295ff.). Das gleiche gilt für die verschiedenen Kornklassen innerhalb einer Emulsion (s. S. 300).

Mit steigender Entwicklungsdauer nehmen die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz zu, um bei Ausentwicklung gegen einen Grenzwert zu konvergieren. Die Art der Entwicklersubstanz hat auf die Abweichungen nur geringen Einfluß (Nr. 91, S. 303).

Die Wellenlänge des absorbierten Lichtes hat auf die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz ebenfalls keinen Einfluß (Nr. 92, S. 305).

2. Röntgenstrahlen, β-Strahlen und α-Strahlen. (Strahlen mit hohen Elementarenergien.)

Bei allen diesen Strahlenarten ist kein Einfluß der Intensität auf die entwickelte Schwärzung festzustellen (Nr. 93, S. 306).

3. Für die empirische Darstellung des Schwärzungsgesetzes sind zwei Ansätze zu erwähnen:

a) SCHWARZSCHILD: $J \cdot t^p = \text{konst.}$

Da p von der Intensität und von der Schwärzung abhängig ist — p kann sowohl größer als 1 als auch kleiner als 1 sein —, hat es keinen Sinn, von einem konstanten Exponenten zu reden. Die den Intensitätseffekt charakterisierende Größe p wird vielmehr durch einen Differentialquotienten (der Projektionskurven der Schwärzungsfläche auf die Grundrißebene) gegeben (Nr. 90, S. 292/293).

b) KRON: $$E = J \cdot t \cdot 10^{-a} \sqrt{\left(\lg \frac{J}{J_0}\right)^2 + 1} \quad \text{(s. S. 288).}$$

Dieser Ansatz wurde von JONES, HUSE und HALL in die Form

$$J \cdot t = \frac{J_0 \cdot t_0}{2}\left[\left(\frac{J}{J_0}\right)^a + \left(\frac{J}{J_0}\right)^{-a}\right]$$

umgewandelt.

Es bedeuten hierin:

J_0 die optimale Intensität. Diese ist folgendermaßen definiert: Bei der Darstellung des Schwärzungsgesetzes: x-Achse: $\lg J$, y-Achse: $\lg J \cdot t$, Kurven für gleiche Dichten geltend (vgl. z. B. Abb. 231—233, S. 304), ergibt sich

ein mehr oder minder ausgesprochenes Minimum für die Energiemenge $(J \cdot t)$, welche die Schwärzung der Kurve ergibt. Das zu diesem $J \cdot t$ gehörige J ist J_0.

t_0 das zu J_0 gehörige t.

σ eine Emulsionskonstante.

Für extrem kleine Intensitäten gilt die Beziehung:

$$p = \frac{1}{1 + \sigma}.$$

Mit der erwähnten Formel konnten JONES (17), HUSE und HALL die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei den untersuchten Emulsionen in gewissen Grenzen gut darstellen.

Eine Deutung der Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei den Bromsilbergelatineschichten ist bisher nicht gegeben worden. Die erwähnten Ansätze von SCHWARZSCHILD und KRON-JONES haben nur die Bedeutung einer Einkleidung der Beobachtungen in eine rein empirische mathematische Formel.

Überblickt man die vorstehend auf Grund der Versuchsergebnisse aufgestellten Sätze, so läßt sich an Hand der in Kapitel II, C, b, γ (betr. Überblick s. Nr. 84, S. 260) und II, C, c S. 261 ff. dargestellten Anschauungen doch schon ungefähr eine Vorstellung über die Entstehung des Intensitätseffektes geben (vgl. EGGERT [4, 8] sowie TRIVELLI [8] und LOVELAND).

Zunächst ist es eine grundlegende Frage für die Theorie des Intensitätseffektes, ob die Masse des latenten Bildes bei gleichem $J \cdot t$ und verschiedenem J gleich ist. Versuche liegen hierüber noch nicht vor, doch läßt sich bereits aus der von EGGERT und NODDACK und ihren Schülern unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Quantenausbeute von 1 Ag-Atom je $h\nu$ bei der Photolyse des Bromsilbers in den Schichten und in bindemittelfreiem Zustand schließen, daß die Masse des latenten Bildes bei gleichem $J \cdot t$ nur von der Gesamtanzahl der absorbierten $h\nu$ und nicht von der Anzahl absorbierten $h\nu$ je Zeiteinheit abhängig ist.

Dementsprechend kann die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz nur auf einer verschiedenen Ausnutzung des latenten Bildes durch den Entwickler beruhen. Hierfür war nach den auf S. 263 entwickelten Vorstellungen der Verteilungszustand des latenten Bildes von großer Bedeutung.

Es wurde gezeigt, daß mit großer Wahrscheinlichkeit die Ag-Atome des latenten Bildes an gewissen Zentren (den Reifkeimen), die nach Zahl und Größe von dem Reifungszustand bzw. der Empfindlichkeit der Emulsion abhängen, koagulieren. Durch Koagulation einer mehr oder weniger großen Zahl (je nach der Empfindlichkeit des Korns) von Ag-Atomen an einem Koagulationszentrum wird dieses entwickelbar.

Es ist nun durchaus vorstellbar, daß diese Koagulation der Ag-Atome an den einzelnen Zentren durch die Intensität der absorbierten Strahlung bzw. durch die Entstehungsgeschwindigkeit der Ag-Atome — entweder in längeren Zeitabständen ein Atom nach dem andern (geringe Intensität) oder viele Ag-Atome zu gleicher Zeit (hohe Intensität) — stark beeinflußt wird.

Diese Auffassung erhält zwei starke Stützen in den Befunden, daß für Strahlen mit hoher Elementarenergie (Röntgenstrahlen, β-Strahlen, α-Strahlen) das Reziprozitätsgesetz gilt. Aus dem gleichen Grund, wie für diese Strahlen die Unterschiede der Emulsion bezüglichen ihrer Empfindlichkeiten bzw. Reifungszustände ausgeglichen werden, dürften auch die Intensitätseffekte fortfallen. Dieser Grund liegt, wie bei der Entstehung und Deutung der Schwärzungskurven (s. S. 278) auseinandergesetzt ist, in der verschiedenen Masse des latenten Bildes, die ein Lichtquant einerseits und ein Röntgenquant bzw. β- oder α-Strahl anderer-

seits bildet. Während ein Lichtquant ca. 1 Ag-Atom für das latente Bild liefert, bildet ein Röntgenquant ca. 1000 und ein α-Strahl ca. 10000 Ag-Atome an einem Korn. Wird also ein Röntgenquant von einem Korn absorbiert, so ist das gleichbedeutend damit, als ob mit einer 1000fachen Lichtintensität (bezüglich $h\nu$ je Korn) bestrahlt wird. Es ist weiter einleuchtend, daß einflußreiche Variationen der Koagulation der Ag-Atome des latenten Bildes besonders dann auftreten werden, wenn einzelne Ag-Atome in verschiedenen langen Zeiträumen gebildet werden. Ob jedoch 1000 oder 10000 Ag-Atome gleichzeitig gebildet werden, dürfte gleichbedeutend sein für die Koagulationsart der Ag-Atome. Dementsprechend wird die Intensitätsvariation bei den Strahlen, die je absorbierte Elementarenergie 1000 und mehr Ag-Atome am Korn praktisch gleichzeitig frei machen, keinen Einfluß auf die entwickelte Schwärzung haben.

Auch die besonders starke Beeinflussung der Solarisation (vgl. z. B. Abb. 193a, S. 293) durch die Intensitätsvariation, bei der nach der auf S. 261 gegebenen Deutung die Keime des latenten Bildes eine kritische Größe erreichen, deutet in die Richtung, daß der Intensitätseffekt ein Koagulationsphänomen ist.

Weiterhin läßt sich auch der geringe Intensitätseffekt bei den hochempfindlichen Emulsionen (S. 295) und Körnern (S. 301) im Vergleich zu den unempfindlichen Emulsionen und Körnern mit Hilfe der dargelegten Anschauungen deuten. Bei den hochempfindlichen Emulsionen genügt im Durchschnitt die Koagulation von viel weniger Ag-Atomen an einem Reifkeim der Körner als bei einer unempfindlichen Emulsion, um einen Reifkeim entwickelbar zu machen. Die Koagulation der Ag-Atome des latenten Bildes tritt daher bei den unempfindlichen Emulsionen in größerem Maßstabe auf als bei empfindlichen Emulsionen. Sie ist infolgedessen auch bei den unempfindlichen Emulsionen in stärkerem Maße zu beeinflussen, d. h. mit anderen Worten: Der Intensitätseffekt wird bei den unempfindlichen Emulsionen im allgemeinen größer sein.

Schließlich ist noch eine für die Deutung des Intensitätseffektes wichtige Beobachtung von LEHOVEC (*1a*, 281 bzw. 286/287), der übrigens zuerst auf die Bedeutung der Koagulation für die Deutung des Effektes aufmerksam machte, zu erwähnen. Wird eine Schicht mit blauem Licht bis zu gleichen entwickelten Schwärzungen, einmal in 16 Stunden und einmal in 1 Sekunde vorbelichtet, so ist die 16 Stunden vorbelichtete gegenüber schwärzender Nachbelichtung (mit mittlerer Intensität) wesentlich unempfindlicher als die 1 Sekunde vorbelichtete. Das langsam, bei geringer Intensität entstandene latente Bild ist also offenbar für das nachfolgende photolytisch gebildete Silber ein für die Entwicklungsausnutzung viel unvorteilhafteres Gebilde als das bei großer Intensität entstandene.

Im Sinne der Koagulationstheorie besagt diese Beobachtung recht deutlich, daß das bei geringer Intensität entstandene latente Bild aus wenigen aber großen Keimen, das bei großer Intensität entstandene latente Bild dagegen aus vielen, aber kleineren Keimen besteht.

Diese Vorgänge sind leicht erklärlich. Bei großer Konzentration gleichzeitig am Korn entstehender Ag-Atome (entsprechend großer Intensität) ist es möglich, daß sich von den Reifkeimen bzw. Koagulationszentren unabhängige Keime bilden, während bei zeitlich nacheinander entstehenden Ag-Atomen (entsprechend kleiner Intensität) diese alle an den Reifkeimen koagulieren werden. Die Zahl der Entwicklungszentren wie auch die aktive Oberfläche des latenten Bildes wird also bei großer Intensität größer sein, so daß hier eine bessere Entwicklungsausnutzung des latenten Bildes stattfindet als bei geringen Intensitäten.

Die Unabhängigkeit der Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz von der Entwicklersubstanz ist nach der gegebenen Entwicklungstheorie — die Ent-

wicklung ist eine katalytisch beschleunigte Grenzflächenreaktion — erklärlich.

So läßt sich in die vorliegenden Versuchsergebnisse, die bisher noch in keiner bestimmten Richtung zur Begründung einer Vorstellung über die Entstehung des Intensitätseffektes gemacht worden sind, bereits zum Teil ein Zusammenhang bringen und auch mit Hilfe der neueren Anschauungen über die Verknüpfung von latentem Bild und Entwicklung eine Richtung angeben, in der die Ursachen des Intensitätseffektes vielleicht gesucht werden können. Von den vielen Beobachtungen, für die sich noch keine Deutung geben läßt, dürfte besonders die Abhängigkeit der maximal erreichbaren Schwärzung von Interesse sein. Kornzählungen und Zählungen der Entwicklungszentren (vgl. S. 230) je Korn sind hier wie für das ganze Problem von großer Wichtigkeit.

Ein dem Intensitätseffekt verwandter Effekt dürfte schließlich noch der Intermittenzeffekt sein. Vor allem die den Intermittenzeffekt aufhebende Wirkung kontinuierlicher Vorbelichtung zeigt, daß auch hier beim Intermittenzeffekt der anfängliche Aufbau des latenten Bildes ganz in dem oben dargelegten Sinne von grundlegender Bedeutung ist (s. S. 311, Tabelle 179).

e) Umkehreffekte auf Bromsilbergelatineschichten.

Außer der Solarisation, die ein Teilgebiet der normalen Schwärzungskurve darstellt und deshalb bei der Entstehung bzw. Deutung der Schwärzungskurve (S. 271) zu behandeln ist, sind noch eine Reihe anderer Umkehrerscheinungen auf Bromsilbergelatineschichten beobachtet worden. Eine Gruppe dieser Effekte entsteht durch Überlagerung der nacheinanderfolgenden Wirkung verschiedener Strahlenarten. Hierher gehören:

1. Der HERSCHEL-Effekt. — Weißes Licht + ultrarotes Licht.

2. Der CLAYDEN-Effekt. — Weißes Licht von sehr hoher Intensität (Funkenlicht) oder Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, Scherung + weißes Licht (mittlerer Intensität).

3. Der VILLARD-Effekt. — Weißes Licht + Röntgenstrahlen.

Das umfangreichste Untersuchungsmaterial liegt über den HERSCHEL-Effekt vor, der in der Spektrophotographie auch praktische Anwendung gefunden hat (s. unten).

Außer den erwähnten Phänomenen ist noch ein anderer Umkehreffekt zu erwähnen:

4. Der SABATIER-Effekt. — Er tritt auf, wenn eine belichtete und in der Entwicklung begriffene Schicht von neuem belichtet wird. Das anentwickelte Negativ schlägt dann in ein Positiv um.

95. Der HERSCHEL-Effekt. Experimentelle Ergebnisse. Im Jahre 1839 beobachtete Sir JOHN F. W. HERSCHEL (*1*), daß in einem direkt sichtbaren farbigen Spektrum auf Chlorsilber Ausbleicherscheinungen auftraten, die offenbar durch ultrarote Strahlen verursacht worden waren. Heute wird unter dem HERSCHEL-Effekt eine Ausbleichung des latenten Bildes durch ultrarote Strahlen verstanden. Die eigentlich nur für Ausbleichung der direkten Schwärzung durch ultrarote Strahlen berechtigte Bezeichnung HERSCHEL-Effekt ist also in späterer Zeit auch für den Ausbleicheffekt an Entwicklungsschichten übernommen worden. Hierauf wies in neuester Zeit A. P. H. TRIVELLI (*2*) hin.

Umfangreichere Versuche an entwickelten Schichten veröffentlichte zuerst ABNEY (*5*). Vorbelichtete, nasse Brom- und Jodsilberkollodiumplatten wurden der Belichtung mit einem Spektrum ausgesetzt. Am langwelligen Ende des Spektrums war nach der Entwicklung eine Aufhellung zu bemerken.

Um die Jahrhundertwende, nachdem lange Zeit nicht mehr über die Ausbleichwirkung der ultraroten Strahlen gearbeitet worden war, wurde in Deutschland das Vorhandensein des HERSCHEL-Effektes bestritten (vgl. z. B. LÜPPO-CRAMER [4]). Jedoch konnte 1909 SCHAUM (4) nachweisen, daß in Frankreich bereits MILLOCHAU (1) 1906 den HERSCHEL-Effekt praktisch zur Aufnahme des ultraroten Sonnenspektrums ausgenutzt hatte.

Neues Beobachtungsmaterial brachten dann die Untersuchungen von VOLMER (1), VOLMER (6) und SCHAUM sowie von SCHAUM (11) und LANGERHANNES. Vornehmlich wird in diesen Arbeiten die Beziehung des HERSCHEL-Effektes zu anderen photographischen Umkehrerscheinungen (CLAYDEN-Effekt, VILLARD-Effekt usw.) untersucht.

1923 nahm TERENIN (1) die Methode von MILLOCHAU für Aufnahmen im ultraroten Spektralgebiet wieder auf. 1924 veröffentlichte ARENS (1) seine Versuche, die sich eingehend mit der Deutung des HERSCHEL-Effektes befassen.

Alles wesentliche, sowohl was Tatsachen als auch was Theorie bzw. Deutung anbetrifft, ist in den drei neuesten Arbeiten von LASOWSKI (1a), TOLLNER (1, 365) und TRIVELLI (9) zu finden. Der Inhalt dieser Arbeiten soll im folgenden zusammenfassend wiedergegeben werden.

Allgemeine Versuchsbedingungen zur Erzielung des HERSCHEL-*Effektes*. Die Versuchsbedingungen, insbesondere die Herstellung der zur Aufhellung verwendeten ultraroten Strahlen sind mit einiger Sorgfalt vorzunehmen. Unzweckmäßige Versuchsanordnungen sind vornehmlich der Grund für den obenerwähnten Streit über die Realität des HERSCHEL-Effektes gewesen.

Als Lichtquellen verwandten LASOWSKI, TOLLNER und TRIVELLI 500- bis 1000 kerzige Metallfadenlampen. Das Licht dieser Lampen wurde mit Farbgelatinefolien filtriert, so daß nur noch Ultrarot hindurchkam. Es erwies sich eine Kombination des

Agfa-Rotfilters Nr. 109
+ einfache Schicht des Agfa-Grünfilters Nr. 103

als sehr geeignet (LASOWSKI [1a]; TOLLNER [1]). Die kurzwellige Grenze der Durchlässigkeit eines solchen Filters liegt zwischen 760—800 $\mu\mu$.

TRIVELLI verwandte ebenfalls ein Farbgelatinefolienfilter, welches alles Licht unter 700 $\mu\mu$ absorbierte.

Die Wahl der Emulsion wird zweckmäßig nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen: Es sollen die zur Aufhellung notwendigen ultraroten Lichtmengen selbst keine (entwickelbare) Schwärzung an den unvorbelichteten Schichten verursachen. Diese Bedingung ist allgemein am leichtesten bei unempfindlichen Emulsionen zu erfüllen.

LASOWSKI verwandte daher Agfa-Reproduktion- (Kontrast-) Emulsion, eine unempfindliche photomechanische Emulsion. Bei dieser liegt die Aufhellungsschwelle bei

$$2{,}5 \cdot 10^4 \text{ opt. sek.-m-K. ultrarotem Licht,}$$

während

$$2{,}0 \cdot 10^5 \text{ opt. sek.-m-K. dieses Lichtes}$$

noch keine entwickelbare Schwärzung hervorrufen.

Bei der von TOLLNER benutzten Agfa-Tiefdruck- (phototechnischer Film B) Emulsion, einer mittelempfindlichen Emulsion, liegt die Aufhellungsschwelle bei

$$5 \cdot 10^3 \text{ sek.-m-K.,}$$
$$\text{während } 5 \cdot 10^5 \text{ sek.-m-K.}$$

eine geringe entwickelbare Schwärzung verursachen. Bei hochempfindlichen Emulsionen (Agfa-Spezial, Agfa-Ultra-Spezial, Agfa-Extra-Rapid, Agfa-

Röntgen) war gleichzeitig mit der Aufhellungsschwelle eine mehr oder weniger große entwickelbare Schwärzung vorhanden.

Die maximale Aufhellung d. h. die maximale Größe des HERSCHEL-Effektes wurde für **Agfa**-Reproduktion mit Hilfe des Absorptionsspektrums des Neodyms bei etwa 740 $\mu\mu$ bestimmt.

TRIVELLI stellte eine besondere Versuchsemulsion her, die kein Jodsilber enthielt. Die Korngrößenverteilung dieser Emulsion gibt Abb. 231 wieder.

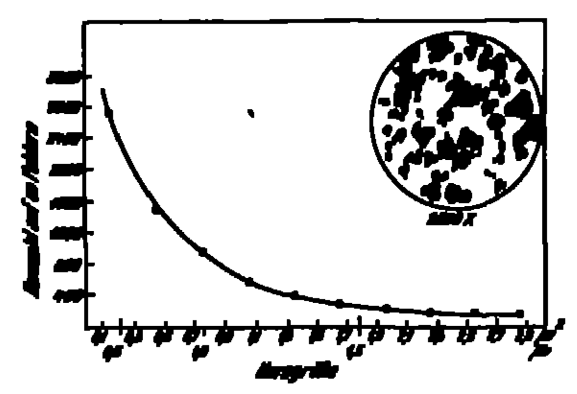


Abb. 231. Korngrößenverteilung der von TRIVELLI zur Untersuchung des HERSCHEL-Effektes verwendeten Emulsion.

Die Empfindlichkeit betrug 63 *H.* und *D.*; $\gamma = 1{,}12$. Bei dieser Emulsion erzeugte die ultrarote Belichtung geringe Schwärzungen. Als Entwickler dienten bei

LEBOVIZKI und TOLLMER: Rodinal (p-Aminophenol),

TRIVELLI: Pyrogallol (Soda).

Den Einfluß verschiedener Ultrarotbelichtung auf verschiedene Vorbelichtungen zeigen die Kurven Abb. 232 und 233, welche von LEBOVIZKI erhalten wurden. Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß die Wirksamkeit der Ultrarotbelichtung mit fortschreitender Belichtungszeit abnimmt. Eine bestimmte Schwärzung, die nur durch Vorbelichtung entstanden ist, läßt sich also leichter aufhellen als dieselbe Schwärzung, die durch Aufhellung einer stärkeren Vorbelichtung erhalten wurde.

Abb. 232. Aufhellung einer bestimmten Schwärzung mit steigender Ultrarotbelichtung. (Numerische Darstellung.)

Abb. 233. Aufhellung einer bestimmten Schwärzung mit steigender Ultrarotbelichtung. (Logarithmische Darstellung.)

Umfangreiches Beobachtungsmaterial über die in den Abb. 232 und 233 dargestellten Beziehungen hat mit Einschluß der Untersuchung des **Einflusses der Entwicklung** TRIVELLI (8) gesammelt.

In Tabelle 180 sind für drei verschiedene Entwicklungszeiten (4, 8, 32 Minuten) die aufgehellten Schwärzungen von 22 Vorbelichtungsstufen (Spalte 1 und 2), die sich über die ganze Schwärzungskurve erstrecken, bei zwölf verschiedenen Ultrarotnachbelichtungen (Querspalte 1 und 3) verzeichnet. (In der Origi-

Tabelle 180. Entwickelte Dichten bei verschiedenen Blauvorbelichtungen und

Bel.-Stufe	Ultrarot	1			2			3			4			5		
	Min.	4	8	22	4	8	22	4	8	22	4	8	22	4	8	22
blau	lg E_{blau} / lg E_{Ultrarot}	0,60			0,45			0,30			0,15			0,00		
1	3,60	2,09	2,98	4,46	2,11	2,99	4,49	2,12	3,02	4,51	2,14	3,04	4,53	2,16	3,06	4,55
2	3,45	2,01	2,90	4,44	2,04	2,93	4,47	2,07	2,96	4,49	2,09	2,99	4,51	2,11	3,02	4,53
3	3,30	1,93	2,82	4,40	1,97	2,86	4,43	2,01	2,90	4,45	2,04	2,93	4,47	2,06	2,96	4,49
4	3,15	1,83	2,72	4,36	1,89	2,78	4,39	1,94	2,83	4,41	1,98	2,86	4,43	2,01	2,90	4,45
5	3,00	1,72	2,57	4,28	1,80	2,65	4,32	1,86	2,72	4,35	1,91	2,76	4,38	1,95	2,81	4,40
6	2,85	1,59	2,39	4,16	1,69	2,50	4,21	1,76	2,59	4,25	1,81	2,65	4,28	1,86	2,70	4,31
7	2,70	1,44	2,14	3,98	1,56	2,31	4,04	1,65	2,43	4,10	1,71	2,51	4,15	1,76	2,58	4,19
8	2,55	1,27	1,89	3,76	1,40	2,10	3,85	1,50	2,24	3,92	1,57	2,35	3,98	1,62	2,44	4,03
9	2,40	1,10	1,66	3,52	1,22	1,90	3,66	1,32	2,06	3,76	1,40	2,18	3,83	1,46	2,28	3,89
10	2,25	0,95	1,45	3,24	1,06	1,65	3,40	1,15	1,80	3,52	1,21	1,94	3,60	1,27	2,05	3,68
11	2,10	0,80	1,26	2,93	0,91	1,41	3,13	0,98	1,55	3,26	1,04	1,66	3,36	1,10	1,78	3,44
12	1,95	0,68	1,10	2,61	0,76	1,21	2,78	0,82	1,33	2,91	0,87	1,42	3,01	0,92	1,52	3,11
13	1,80	0,57	0,95	2,32	0,63	1,04	2,44	0,68	1,13	2,56	0,72	1,22	2,66	0,76	1,30	2,75
14	1,65	0,47	0,82	2,07	0,52	0,89	2,17	0,56	0,96	2,27	0,60	1,02	2,36	0,63	1,08	2,44
15	1,50	0,40	0,71	1,86	0,42	0,76	1,94	0,47	0,80	2,01	0,50	0,85	2,08	0,52	0,90	2,16
16	1,35	0,32	0,61	1,68	0,35	0,64	1,73	0,37	0,67	1,78	0,39	0,70	1,83	0,40	0,74	1,88
17	1,20	0,26	0,54	1,53	0,29	0,56	1,56	0,30	0,58	1,59	0,31	0,60	1,62	0,32	0,61	1,65
18	1,05	0,24	0,48	1,40	0,24	0,48	1,41	0,25	0,49	1,43	0,25	0,50	1,44	0,25	0,50	1,46
19	0,90	0,22	0,42	1,29	0,21	0,42	1,29	0,21	0,42	1,29	0,21	0,42	1,30	0,20	0,42	1,29
20	0,75	0,20	0,38	1,18	0,19	0,37	1,16	0,19	0,36	1,15	0,16	0,35	1,14	0,16	0,34	1,12
21	0,60	0,10	0,34	1,08	0,18	0,35	1,05	0,17	0,32	1,02	0,16	0,31	1,00	0,16	0,30	0,98
22	0,45	0,18	0,32	0,99	0,17	0,30	0,95	0,16	0,29	0,91	0,15	0,28	0,87	0,14	0,27	0,85

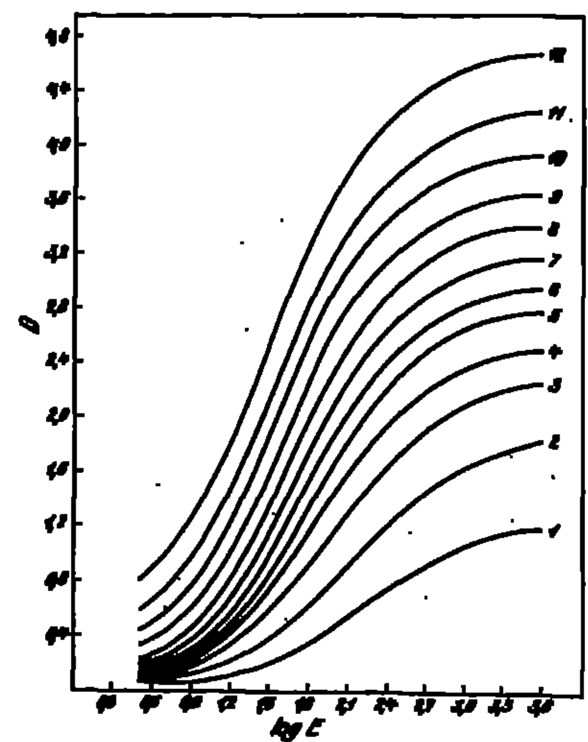


Abb. 234. Schwärzungskurven zu Tabelle 180. (Vgl. auch Text.) Die Kurven gelten für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14, 18, 22 Minuten Entwicklungsdauer (Nr. 1—12).

nalarbeit sind außerdem noch die Daten für 2 und 8 Minuten bzw. Kurven für 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 22 Minuten Entwicklungsdauer gegeben.)

In Abb. 234 sind die zu den Daten der Tabelle 180 gehörigen Schwärzungskurven mit blauem Licht (ohne Ultrarotnachbelichtung) wiedergegeben. Durch Differenzbildung aus den Schwärzungen der Kurven der Abb. 234 und den entsprechenden Daten der Tabelle 180 ist es also möglich, für jede Schwärzung für zwölf verschiedene Nachbelichtungen die Aufhellung zu ermitteln.

Für die höchste ultrarote Nachbelichtung (lg E = 3,60) sind für alle Entwicklungszeiten in Tabelle 181 die Differenzen: Dichte der Blaubelichtung — Dichte von Blau + Ultra-

verschiedenen Ultrarotnachbelichtungen. (Entwicklungszeiten: 4, 8, 32 Min.)

6			7			8			9			10			11			12		
4	8	32	4	8	32	4	8	32	4	8	32	4	8	32	4	8	32	4	8	32
2,85			2,70			2,55			2,40			2,25			2,10			1,95		
2,17	3,07	4,56	2,18	3,09	4,57	2,19	3,10	4,58	2,20	3,11	4,59	2,21	3,12	4,59	2,20	3,12	4,60	2,22	3,12	4,60
2,13	3,03	4,54	2,14	3,05	4,55	2,16	3,06	4,56	2,17	3,08	4,57	2,18	3,09	4,57	2,19	3,10	4,58	2,20	3,10	4,58
2,08	2,98	4,50	2,10	3,00	4,51	2,12	3,02	4,52	2,14	3,03	4,53	2,15	3,04	4,54	2,16	3,05	4,55	2,16	3,06	4,56
2,04	2,93	4,48	2,06	2,95	4,49	2,08	2,97	4,50	2,10	2,99	4,51	2,11	3,00	4,52	2,12	3,01	4,52	2,12	3,02	4,53
1,98	2,84	4,42	2,00	2,88	4,44	2,03	2,90	4,45	2,04	2,92	4,46	2,05	2,94	4,47	2,06	2,96	4,48	2,07	2,97	4,49
1,90	2,75	4,34	1,93	2,79	4,37	1,96	2,82	4,39	1,96	2,84	4,40	1,99	2,87	4,42	2,00	2,89	4,42	2,01	2,91	4,44
1,80	2,63	4,22	1,84	2,65	4,25	1,86	2,72	4,28	1,89	2,76	4,31	1,91	2,79	4,33	1,92	2,82	4,35	1,93	2,84	4,36
1,67	2,51	4,08	1,71	2,55	4,12	1,74	2,62	4,15	1,76	2,67	4,19	1,78	2,70	4,22	1,80	2,72	4,24	1,82	2,75	4,27
1,50	2,38	3,94	1,55	2,45	3,99	1,59	2,51	4,02	1,62	2,55	4,06	1,64	2,58	4,09	1,66	2,61	4,12	1,68	2,62	4,14
1,32	2,16	3,72	1,36	2,25	3,79	1,40	2,32	3,83	1,42	2,38	3,88	1,46	2,42	3,92	1,49	2,46	3,95	1,51	2,48	3,98
1,14	1,88	3,50	1,18	1,97	3,56	1,21	2,05	3,61	1,24	2,12	3,66	1,27	2,19	3,70	1,29	2,22	3,74	1,31	2,27	3,78
0,96	1,61	3,19	0,98	1,70	3,27	1,02	1,78	3,32	1,04	1,86	3,39	1,06	1,93	3,43	1,09	1,98	3,48	1,11	2,02	3,51
0,80	1,38	2,86	0,82	1,45	2,95	0,86	1,52	3,02	0,87	1,58	3,10	0,89	1,64	3,17	0,91	1,69	3,21	0,93	1,72	3,24
0,65	1,15	2,52	0,68	1,20	2,60	0,70	1,26	2,68	0,72	1,31	2,75	0,73	1,36	2,81	0,75	1,40	2,86	0,76	1,44	2,90
0,54	0,94	2,22	0,55	0,98	2,28	0,57	1,02	2,34	0,58	1,06	2,40	0,59	1,09	2,44	0,60	1,12	2,49	0,60	1,15	2,53
0,42	0,76	1,98	0,42	0,79	1,98	0,44	0,82	2,02	0,44	0,84	2,06	0,45	0,86	2,09	0,46	0,88	2,12	0,46	0,90	2,15
0,32	0,63	1,68	0,33	0,74	1,71	0,34	0,76	1,72	0,34	0,77	1,76	0,34	0,78	1,78	0,34	0,79	1,80	0,34	0,80	1,82
0,26	0,51	1,47	0,26	0,52	1,48	0,26	0,52	1,50	0,26	0,53	1,51	0,26	0,54	1,51	0,26	0,54	1,52	0,26	0,54	1,53
0,20	0,42	1,29	0,20	0,42	1,29	0,20	0,42	1,29	0,20	0,42	1,29	0,20	0,42	1,29	0,20	0,42	1,29	0,20	0,42	1,29
0,17	0,34	1,11	0,17	0,34	1,10	0,16	0,33	1,09	0,16	0,33	1,08	0,16	0,33	1,06	0,16	0,32	1,07	0,16	0,32	1,07
0,15	0,29	0,95	0,16	0,28	0,94	0,14	0,26	0,92	0,14	0,27	0,91	0,13	0,27	0,90	0,13	0,26	0,89	0,13	0,26	0,88
0,12	0,26	0,82	0,12	0,25	0,80	0,12	0,24	0,79	0,12	0,23	0,78	0,11	0,23	0,77	0,11	0,22	0,76	0,11	0,22	0,75

rot gebildet. Wie in der Tabelle angedeutet ist, sind zwei Aufhellungsmaxima festzustellen:

Ein Maximum für die Vorbelichtung, welches sich von Stufe 9 bei 2 Minuten Entwicklungsdauer nach Stufe 13 bei 32 Minuten Entwicklungsdauer bewegt (halbfette Zahlen), und ein anderes Maximum für die Entwicklungsdauer, welches von 12 Minuten Entwicklungsdauer bei den Stufen 1—10 nach 10 Minuten Entwicklungsdauer bei Stufe 11 und von da nach 32 Minuten Entwicklungsdauer über die Stufen 12—15 wandert (Kursiv-Zahlen).

Die größte Aufhellung überhaupt liegt bei Stufe 11 mit 10 Minuten Entwicklungsdauer.

In den beiden Tabellen 180 und 181 sind die Dichten, welche die Ultrarotbelichtung allein ergeben, nicht berücksichtigt (ebenso wie die Schleierschwärzungen). Daher treten in Tabelle 181 bei den geringen Blauvorbelichtungen negative Werte auf; d. h. hier kann die Ultrarotbelichtung nicht aufhellend wirken. Es tritt nur ihre schwärzende Wirkung in Erscheinung. In Abb. 235 sind die Dichten, welche die maximal angewandte Ultrarotbelichtung bei verschiedener Entwicklungsdauer ergab, sowie die Zunahme des Schleiers mit der Entwicklungszeit wiedergegeben. Die infolge der Vernachlässigung dieser Größen begangenen Fehler sind offenbar nicht bedeutend.

Abb. 235. Zu Tabelle 180 u. 181. (Stufen vgl. Text.)

Die Beeinflussung der Gestalt der Schwärzungskurve durch ultrarote Nachbelichtung. Betrachtet man den γ-Wert der Schwärzungskurven ohne und mit Ultrarotnachbelichtung, so ergibt sich eine Erniedrigung des γ-Wertes durch die

Tabelle 181. Aufhellungen ($D_{blau} - D_{blau+ultrarot}$) bei verschiedenen Blauvorbelichtungen und Entwicklungszeiten durch eine (konstante) Ultrarotnachbelichtung ($\lg E_{rot} = 3{,}00$).

Bel.-Stufe (blau)	lg E (blau)	$D_{blau} - D_{blau+ultrarot}$ Entwicklungszeiten in Minuten: 2	3	4	5	6	7	8	10	12	16	22	32	
1	3,60	0,12	0,12	0,13	0,16	0,17	0,16	0,17	0,25	*0,29*	0,29	0,27	0,14	
2	3,45	0,12	0,15	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	0,27	*0,30*	0,32	0,28	0,14	
3	3,30	0,15	0,18	0,24	0,25	0,24	0,24	0,24	0,29	*0,33*	0,34	0,29	0,16	
4	3,15	0,18	0,21	0,29	0,30	0,31	0,29	0,30	0,33	*0,36*	0,37	0,31	0,17	
5	3,00	0,21	0,25	0,35	0,34	0,38	0,40	0,40	0,40	*0,42*	0,43	0,36	0,21	
6	2,85	0,24	0,28	0,42	0,46	0,49	0,49	0,52	0,55	*0,55*	0,53	0,44	0,28	
7	2,70	0,26	0,34	0,49	0,57	0,63	0,65	0,70	0,72	*0,74*	0,66	0,58	0,38	
8	2,55	0,27	0,39	0,55	0,66	0,75	0,80	0,86	0,92	*0,93*	0,74	0,72	0,51	
9	2,40	0,28	0,41	0,59	0,71	0,83	0,90	0,97	1,06	*1,08*	1,03	0,88	0,63	
10	2,25	0,27	0,40	0,58	0,71	0,85	0,94	1,03	1,15	*1,18*	1,14	1,00	0,74	
11	2,10	0,24	0,35	0,51	0,66	0,80	0,91	1,01	*1,26*	1,21	1,19	1,09	0,85	← max
12	1,95	0,18	0,27	0,43	0,58	0,71	0,82	0,92	1,07	1,13	*1,16*	1,09	0,90	
13	1,80	0,14	0,21	0,36	0,50	0,60	0,69	0,78	0,92	1,00	*1,04*	1,01	0,92	
14	1,65	0,10	0,17	0,29	0,39	0,48	0,54	0,62	0,70	0,79	*0,85*	0,88	0,83	
15	1,50	0,07	0,11	0,20	0,28	0,34	0,39	0,44	0,54	0,59	0,64	0,66	*0,67*	
16	1,35	0,05	0,07	0,13	0,18	0,22	0,24	0,29	0,36	0,39	0,43	0,46	*0,47*	
17	1,20	0,02	0,03	0,06	0,08	0,12	0,14	0,16	0,19	0,22	0,25	*0,31*	0,29	
18	1,05	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04	0,06	0,07	0,09	0,12	*0,14*	0,12	
19	0,90	−0,01	−0,01	−0,02	−0,03	0,00	0,00	0,00	−0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
20	0,75	−0,02	−0,03	−0,04	−0,05	−0,04	−0,05	−0,06	−0,06	−0,07	−0,07	−0,09	−0,11	
21	0,60	−0,03	−0,03	−0,06	−0,06	−0,07	−0,07	−0,08	−0,08	−0,11	−0,11	−0,16	−0,20	
22	0,45	−0,03	−0,03	−0,07	−0,07	−0,08	−0,08	−0,10	−0,10	−0,13	−0,15	−0,21	−0,24	
									↑ max					

(Halbfette Zahlen: Maxima der Vertikalreihen. Kursiv-Zahlen: Maxima der Horizontalreihen.)

Ultrarotbelichtung. In Tabelle 182 ist die Änderung von γ durch Ultrarotnachbelichtung bei verschiedenen Entwicklungszeiten den γ-Werten der nicht nachbelichteten Schicht gegenübergestellt.

Tabelle 182.
Beeinflussung des γ-Wertes durch Ultrarotnachbelichtung (Trivelli).

Entwicklungsdauer Minuten	γ-Werte (blaues Licht)	γ-Werte (blaues Licht + ultrarotes Licht (900 Sek.))	Entwicklungsdauer Minuten	γ-Werte (blaues Licht)	γ-Werte (blaues Licht + ultrarotes Licht (900 Sek.))
2	0,72	0,70	8	2,09	1,68
3	1,07	0,97	10	2,19	1,75
4	1,36	1,18	12	2,30	1,83
5	1,58	1,34	16	2,40	1,91
6	1,76	1,47	22	2,49	1,96
7	1,91	1,58	32	2,62	2,00

Schematisch stellt sich also der Herschel-Effekt entsprechend den Kurven der Abb. 236 dar. Es ist noch hervorzuheben, daß die Solarisation bei Ultrarotnachbelichtung weniger ausgeprägt erscheint als ohne Ultrarotnachbelichtung, d. h. daß im Solarisationsgebiet im Gegensatz zu den Gebieten der normalen Belichtungen und relativ zu der Schwärzungskurve ohne Nachbelichtung eine Vermehrung der Dichte durch ultrarote Nachbelichtung herbeigeführt wird (s. Abb. 236).

Die Abhängigkeit des Herschel-*Effektes von der Intensität der Vorbelichtung.* Sehr bedeutsam für das Wesen des Herschel-Effektes ist die Feststellung von Lasovskii (*1a*), daß die Aufhellung stark abhängig von der Vorgeschichte bzw. von dem Aufbau des latenten (aufzuhellenden) Bildes ist. Es konnte gezeigt werden, daß mit abnehmender Intensität der Vorbelichtung eine Abnahme der Aufhellung eintritt, und daß schließlich bei genügend geringer Intensität der Vorbelichtung überhaupt keine Aufhellung zu erreichen ist.

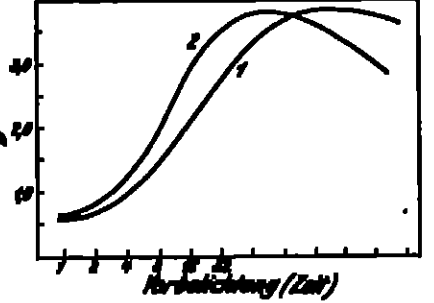


Abb. 236. Veränderung der Schwärzungskurve durch Ultrarotnachbelichtung. (Herschel-Effekt.) (Kurve 1 mit Ultrarotnachbelichtung, Kurve 2 ohne Nachbelichtung.)

Weitere Sätze über den Herschel-*Effekt* (vgl. Lasovskii [*1a*]).

1. Der Herschel-Effekt beeinflußt in keiner Weise die Empfindlichkeit der Schicht gegen blaues bzw. photographisch aktives Licht. Eine 20mal abwechselnd bis etwa zur Dichte 1 geschwärzte und wieder aufgehellte Schicht zeigte eine unveränderte Empfindlichkeit gegen schwärzendes Licht.

2. Sofern ungefähr gleiche Intensitäten bei den Vorbelichtungen verschiedener Versuche verwandt wurden (vgl. oben!), war keine Abhängigkeit der Aufhellung von der Wellenlänge des schwärzenden Lichtes festzustellen.

3. Die Aufhellung wurde bei gleichem $J \cdot t$ der aufhellenden Strahlung unabhängig von der Intensität gefunden. (Variation von J im Verhältnis 1 : 75.)

4. Der Herschel-Effekt wurde auch beobachtet bei:

a) Schumann-Platten,

b) physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren,

c) schwärzender Belichtung mit α-Strahlen.

Die Masse des latenten Bildes vor und nach der Ultrarotbelichtung. Für das Wesen des Herschel-Effektes ist die Frage, ob sich die Masse des la-

tenten Bildes durch die Ultrarotbelichtung verändert, von grundlegender Bedeutung.

Zur Beantwortung dieser Frage schlug TOLLMIEN (*1*) den bisher einzig möglichen Weg ein, den EGGERT und NODDACK bei ihren Untersuchungen über die Masse des latenten Bildes gegangen waren: Es wurden Schichten so stark vorbelichtet, daß die photolytisch gebildeten Silbermengen titriert werden und also auch eine durch die Ultrarotnachbelichtungen erfolgende Abnahme des photolytisch gebildeten Silbers festgestellt werden konnte. Die Ultrarotnachbelichtung wurde möglichst stark gewählt. Es wurden Filmblätter (Agfa-Tiefdruck) in 10 cm Abstand von einer wassergekühlten 1000kerzigen Nitralampe 72 Stunden hinter den Filtern, die schon LESOVSKI verwandte (s. S. 316), nachbelichtet.

In Tabelle 183 sind die von TOLLMIEN (*1*, 367) erhaltenen Daten zusammengestellt. Die Titration des Silbers erfolgte nach den gleichen Methoden, die EGGERT und NODDACK bei ihren Arbeiten angewandt hatten (s. S. 133).

Tabelle 183. Photolytisch gebildete Silbermengen bei weißer (Vor-) Belichtung und bei ultraroter Nachbelichtung (vgl. auch Text).

Schicht unbelichtet 10^{-7} g Ag · cm^{-2}	Schicht ultrarot belichtet, wie in Spalte 4 10^{-7} g Ag · cm^{-2}	Schicht weiß belichtet, wie in Spalte 4 10^{-7} g Ag · cm^{-2}	Schicht weiß vor- und ultrarot nachbelichtet 10^{-7} g Ag · cm^{-2}
2,29	2,30	25,80	26,60
1,76	1,41	30,50	26,50
—	1,23	26,60	22,40
2,02 i. M.	1,64 i. M.	27,30 i. M.	25,20 i. M.

Die Zahlen der Tabelle 183 besagen, daß durch die Ultrarot-Nachbelichtung keine Verminderung des primär durch Weißbelichtung photolytisch gebildeten Silbers eintritt. Die Differenz zwischen den Mittelwerten liegt — wie eine Betrachtung der Einzelwerte lehrt — innerhalb der Fehlergrenzen.

Der bei der unbelichteten Schicht gefundene Silberwert von $2 \cdot 10^{-7}$ g Ag · cm^{-2} ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daß die Gelatine eine gewisse Menge des beim Fixieren gebildeten Silbernatriumthiosulfats zurückhält. Diese durch Adsorption zurückgehaltene Silbermenge läßt sich nur schwer auswaschen (vgl. S. 266).

Die in Spalte 2 der Tabelle 183 angegebene Silbermenge entspricht bezüglich ihres Ursprungs wie auch ihrer Größe der in Spalte 1 gefundenen. Die Rotbelichtung ist also allein nicht photolytisch wirksam.

Die Aussagen der Tabelle 183 haben jedoch in der bisher erwähnten Form nur beschränkte Gültigkeit. Denn es läßt sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen — man befindet sich ja infolge der großen Weißvorbelichtung weit außerhalb des normalen photographischen Gebietes im Solarisationsgebiet — überhaupt nicht an der entwickelten Dichte nachweisen, daß die Ultrarotbelichtung im Sinne des HERSCHEL-Effektes wirksam gewesen ist bzw. wirksam sein konnte. Denn es wäre sehr wohl denkbar, daß die bei dem normalen latenten Bild und bei dem vorliegenden latenten Bild bestehenden Differenzen in der Dispersität des Silbers völlig verschiedene Bedingungen für die Wirksamkeit der ultraroten Strahlen bedeuten.

Jedoch hat man in diesem Fall durch gleichzeitige Beobachtung der direkten Schwärzung die Möglichkeit, die Wirksamkeit der ultraroten Strahlen zu erkennen und zu verfolgen. Es zeigte sich nämlich, daß die mit den starken Weißvorbelichtungen verbundene direkte Schwärzung durch die Rotnachbelichtung verstärkt wurde. Diese Erscheinung war bereits bei den für Tabelle 183 gültigen

Versuchsbedingungen zu beobachten, obwohl der Vergrößerung der direkten Schwärzung keine Veränderung der photolytisch gebildeten Silbermenge entsprach.

Außerdem wurden aber noch speziell zur Untersuchung dieses Phänomens Versuche angesetzt, deren Ergebnisse Tabelle 184 enthält. Die Nachbelichtung mit rotem Licht erfolgte wie oben. Sie erstreckte sich auf die Dauer von 8 Tagen für jeden Versuch.

Tabelle 184.
Photolytisch gebildete Silbermengen und direkte Schwärzungen bei weißer (Vor-) Belichtung und ultraroter (Nach-) Belichtung.

Weiß vorbelichtet		Weiß vor- und weiß nachbelichtet		Weiß vor- und rot nachbelichtet	
Photolytisch gebildetes Ag 10^{-7} g · cm^{-2}	Dichte der direkten Schwärzung D	Photolytisch gebildetes Ag 10^{-7} g · cm^{-2}	Dichte der direkten Schwärzung D	Photolytisch gebildetes Ag 10^{-7} g · cm^{-2}	Dichte der direkten Schwärzung D
20,88	1,03	20,05	1,09	21,75	1,08
20,58	1,04	20,81	1,07	20,80	1,10
20,73 i. M.	1,03 i. M.	20,43 i. M.	1,08 i. M.	21,27 i. M.	1,09 i. M.

Während also bei einer Erhöhung der direkten Schwärzung von 1,03—1,08 mit weißem Licht die photolytisch gebildete Silbermenge um ca. 40% gestiegen ist, blieb sie bei einer gleichen Erhöhung der direkten Schwärzung mit ultrarotem Licht unverändert. Jetzt sind Wirkung der ultraroten Strahlen und Masse des latenten Bildes vergleichbar. Nimmt man an, daß die Erhöhung der direkten Schwärzung durch die Ultrarotbelichtung eine Wirkung im Sinne des Herschel-Effektes ist, so ergibt sich, daß die Wirkung der ultraroten Strahlen beim Herschel-Effekt nicht auf einer Massenveränderung des latenten Bildes beruht. Dagegen läßt sich eine Veränderung des Verteilungszustandes des photolytisch gebildeten Silbers durch die ultraroten Strahlen feststellen, denn so allein ist die Zunahme der direkten Schwärzung ohne Massenzunahme an Silber zu deuten (über die direkte Schwärzung vgl. Nr. 47, S. 143).

Energetischer Vergleich der photographischen Wirksamkeit ultraroter und blauer Strahlen. Der Vergleich der Blau- und Rotenergie, die zur Entstehung bzw. Aufhellung einer bestimmten Dichte notwendig ist, wurde von Tollner (*1*, 374) auf drei verschiedenen Wegen vorgenommen:

1. Durch Vergleich der Wirkung der energetisch (mit Thermosäule und Galvanometer) gemessenen Blau- und Rotenergie an entwickelten Dichten.

Für $\Delta D = 0{,}05$ (entwickelt!), zwischen $D = 0{,}54$ und $D = 0{,}49$, sind notwendig:

$2{,}5 \cdot 10^{8}\, h\nu$ (eingestrahlt!) blaues Licht ($436\ \mu\mu$) und
$5{,}2 \cdot 10^{18}\, h\nu$ (eingestrahlt!) ultrarotes Licht ($745\ \mu\mu$).

Es entsprechen also: $2 \cdot 10^{10}$ Quanten $h\nu_{(745\,\mu\mu)} = 1\, h\nu_{(436\,\mu\mu)}$. Die gleiche Rechnung zwischen $D = 1{,}29$ und $D = 1{,}12$, also für $\Delta D = 0{,}17$ ergab das Verhältnis $2 \cdot 10^{8} : 1$ = Rot : Blau.

2. Durch Vergleich der Wirkung der mit Hilfe der Planckschen Strahlungsformel berechneten Blau- und Rotenergie an entwickelten Schichten.

Mit Hilfe der Planckschen Strahlungsformel wurde für die verwendete Lichtquelle mit $T = 2600°$ abs. die Energie im Gebiet zwischen

3950—4800 ÅE. und
7150—7700 ÅE.

berechnet. Es ergab sich, daß

einerseits $1{,}5 \cdot 10^{12}\, h\nu_{436}$ (eingestrahlt!) eine Dichteänderung von 0,42,

andererseits $6{,}4 \cdot 10^{22}\, h\nu_{745}$ (eingestrahlt!) eine Dichteänderung von 0,42 hervorrufen.

Es entsprechen also $5 \cdot 10^{10}\, h\nu_{(745\, m\mu)} = 1\, h\nu_{(436\, m\mu)}$.

3. Durch Vergleich der Wirkung der energetisch (mit Thermosäule und Galvanometer) gemessenen Blau- und Rotenergie an der direkten Schwärzung.

Es ergaben

$24 \cdot 10^{15}\, h\nu_{(436\, m\mu)}$ (eingestrahlt!) eine Erhöhung der direkten Schwärzung von 1,03 auf 1,08 und

$5{,}4 \cdot 10^{25}\, h\nu_{(745\, m\mu)}$ (eingestrahlt!) eine Erhöhung der direkten Schwärzung von 1,03 auf 1,09 (vgl. Tabelle 184).

Also entsprechen: $2{,}24 \cdot 10^{9}\, h\nu_{(745\, m\mu)} = 1\, h\nu_{(436\, m\mu)}$.

Nach diesen Ergebnissen kann man sagen, daß zur Aufhellung durch Ultrarotbelichtung die ca. $10^{9 \pm 1}$-fache Energie notwendig ist, die zur entsprechenden Erhöhung der entwickelten Dichte durch Blaubelichtung notwendig ist.

Die Wirkungsverhältnisse Rot : Blau für entwickelte Dichten und für direkte Schwärzungen unterscheiden sich um den Faktor 10^1.

Deutung des Herschel-Effektes. Der Herschel-Effekt wurde zuerst von Claudet und später von Lüppo-Cramer (*5*) dadurch erklärt, daß man den ultraroten Strahlen oxydierende Eigenschaften zuschrieb, wodurch ein Teil des Silbers des latenten Bildes wieder zu Halogensilber oxydiert werden sollte.

Diese Theorie konnte schon schwer den Befund Lüppo-Cramers, der auch von verschiedenen anderen Seiten bestätigt werden konnte, erklären, daß die Gegenwart von $NaNO_2$ in den Schichten den Herschel-Effekt in keiner Weise vermindert oder gar aufhebt. Arens (*1*) versuchte daher die Oxydationshypothese dadurch aufrechtzuerhalten, daß er den Br-Ionen in der Schicht eine die Oxydation bedingende Rolle zuwies. Lasowski (*1a*) zeigte dagegen, daß bei einer geeigneten Emulsion das Eintreten des Herschel-Effektes völlig unabhängig von der Anwesenheit von Br-Ionen in der Schicht ist. Da weiterhin durch die Versuche von Tollert (s. oben S. 323) eine Massenabnahme des latenten Bildes, die ja die Grundforderung der Oxydationshypothese ist, nicht nachgewiesen werden konnte, wird die Annahme einer Oxydation durch ultrarote Strahlen sehr unwahrscheinlich.

Dagegen konnte bisher als einzige wahrnehmbare Wirkung der ultraroten Strahlen auf das latente Bild eine Änderung des Verteilungszustandes des photolytisch gebildeten Silbers festgestellt werden. Es wird im folgenden gezeigt, daß diese Eigenschaft der ultraroten Strahlen, und zwar die Annahme einer Dispersionswirkung,

1. die wesentlichsten Beobachtungen über den Herschel-Effekt und

2. den Herschel-Effekt im Sinne der bereits für die Entstehung der Schwärzungskurve, für die Deutung der Solarisation und des $J \cdot t$-Gesetzes gewonnenen Vorstellungen erklärt.

Nimmt man also eine Dispersionswirkung der ultraroten Strahlen auf ein durch Vorbelichtung mit weißem Licht entstandenes latentes Bild an, so ergibt sich mit Hilfe der im Abschnitt Nr. 85 (Entstehung der Schwärzungskurve, S. 262) entwickelten Vorstellungen folgende Beeinflussung (s. Tollert [*1*, 371]) der Schwärzungskurve durch Ultrarot-Belichtung:

Die Ag-Atome des latenten Bildes koagulieren, so daß sich mit steigender Belichtung immer größere Ag-Keime bilden. Von einer gewissen Größe ab werden diese Keime entwicklungsfähig. Mit steigender Größe nimmt ihre Entwickelbarkeit zunächst zu (normales Gebiet der *S*-Kurve) und später wieder ab (Solari-

sationsgebiet). Eine Dispersion dieser Keime wird also im unteren und normalen Gebiet der S-Kurve eine Verminderung der Entwickelbarkeit, also eine Verminderung der entwickelten Dichten, im Solarisationsgebiet dagegen eine Erhöhung der Entwickelbarkeit bzw. Erhöhung der entwickelten Dichten bewirken. Die Theorie ergibt somit die in Abb. 236 experimentell gefundene prinzipielle Veränderung der S-Kurve durch den HERSCHEL-Effekt.

Der Verlauf der Aufhellungskurven zeigt, daß die Aufhellung mit steigender Ultrarotbelichtung abnimmt. Im Sinne der Dispersionstheorie heißt das: Die Zahl der für Ultrarot empfindlichen Ag-Keime nimmt während der Ultrarotbelichtung ab. Es gibt mehr und weniger zu dispergierende Keime. Entsprechend den im Korn wahrscheinlich sehr verschieden großen Ag-Keimen ist dieser Befund ebenfalls nach der Theorie zu erwarten.

Der Intensitätseffekt (Abweichungen vom $J \cdot t$-Gesetz, s. Nr. 94, S. 311ff.) wird durch verschieden dispersen Aufbau der Ag-Keime des latenten Bildes bei starker oder schwacher Intensität erklärt. Also muß auch eine Abhängigkeit der Wirksamkeit der ultraroten Nachbelichtung von der Intensität der weißen Vorbelichtung zu beobachten sein in Übereinstimmung mit den Tatsachen. Mit abnehmender Vorbelichtungsintensität wurde eine abnehmende Wirkung der Ultrarot-Nachbelichtung gefunden (s. S. 321). Entsprechend den Vorstellungen über den Intensitätseffekt sind die Ag-Keime des latenten Bildes bei kleinen Intensitäten sehr kompakt und zahlreich. Die Dispersion solcher kleinen Keime ist nun — wie einleuchtet — für die Entwickelbarkeit der Körner viel weniger wirksam als die Dispersion großer Keime.

Damit sind die wesentlichsten Beobachtungen erklärt. Deutungen von Einzelheiten, wie vor allem auch Vorstellungen über den Mechanismus des Dispersionsvorganges, lassen sich bisher nur sehr unsicher geben.

Man könnte annehmen, daß die ultrarote Energie vom Silber des latenten Bildes absorbiert wird und an diesem einen lichtelektrischen Effekt auslöst. Das von einem Silberatom eines größeren Ag-Keimes emittierte Elektron entlädt ein entfernter liegendes Silberion und bewirkt auf diese Weise eine Dispersion des Ag-Keimes, während das emittierende Atom zu einem Ion wird, also als Komponente des latenten Bildes verschwindet (vgl. L[illegible] [1a, 286]).

96. Der CLAYDEN- und VILLARD-Effekt. Wird eine photographische Schicht durch

1. Funkenlicht (CLAYDEN [1], WOOD [1]) oder
2. intensive, kurze Bestrahlung mit gewöhnlichem Licht (WOOD) oder
3. Röntgenstrahlen (VILLARD [1], LUTHER [4] und USCHKOFF) oder
4. Kathodenstrahlen (ZEHNDER) (s. LÜPPO-CRAMER [8, 9]) oder
5. Scherung (VOLMER [7, 18] u. SCHAUM)

vorbelichtet bzw. beeinflußt und darauf gewöhnlichem Licht mittlerer Intensität ausgesetzt, so zeigt sich nach der Entwicklung, daß die beiden Strahlungsmengen sich in ihrer Wirkung nicht einfach addiert haben.

Wenn

S_v die Dichte (entwickelte!), hervorgerufen durch die Vorbelichtung allein,
S_n die Dichte (entwickelte!), hervorgerufen durch die Nachbelichtung allein,
S_{v+n} die Dichte (entwickelte!), hervorgerufen durch Vorbelichtung + Nachbelichtung

bedeuten, so können je nach der Stärke der Vor- bzw. Nachbelichtung folgende Fälle (M. VOLMER [1], sowie M. VOLMER [7] und K. SCHAUM) eintreten:

$$S_{v+n} \begin{cases} \lessgtr S_v + S_n \\ > S_n \\ > S_v \end{cases}; \quad S_{v+n} \begin{cases} \lessgtr S_v + S_n \\ < S_n \\ > S_v \end{cases}; \quad S_{v+n} \begin{cases} \lessgtr S_v + S_n \\ < S_n \\ < S_v \end{cases};$$

S_{v+n} ist also kleiner als die Summe $(S_v + S_n)$ bzw. im Grenzfall gleich der Summe der Einzelschwärzungen.

Dieses Phänomen wird nach seinem Entdecker, der es bei Blitzaufnahmen (Funkenlicht — normales Licht) beobachtete, als Clayden-Effekt bezeichnet. Der noch verschiedentlich in der Literatur genannte Villard-Effekt (Röntgenlicht — Weißlicht) ist also nur ein Spezialfall des Clayden-Effektes.

Ähnliche Effekte treten auch bei anderen Kombinationen der obenerwähnten Einwirkungen auf. Nach R. W. Wood wird in nachstehender Reihenfolge jede vorhergehende Einwirkung durch die nachfolgende beeinträchtigt, jedoch niemals in umgekehrter Reihenfolge: Scherung, Röntgenstrahlen, Lichtstöße (kurze, sehr intensive Belichtung, Funkenlicht usw.), gewöhnliches Licht.

In neuerer Zeit ist vornehmlich über die Kombination

Röntgenstrahlen — Weißes Licht (Villard-Effekt)

gearbeitet worden. Lüppo-Cramer (8), Volmer (1) sowie Arens (1) haben durch experimentelle und theoretische Untersuchungen den Clayden-Effekt zu deuten versucht.

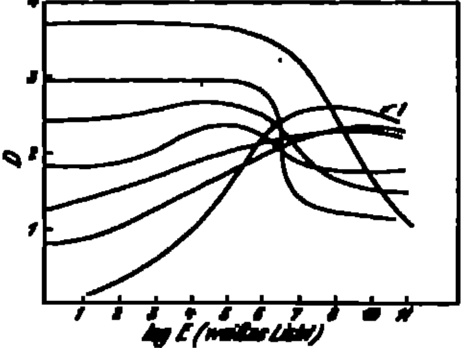


Abb. 237. Resultierende Dichten bei Vorbelichtung mit Röntgenstrahlen und Nachbelichtung mit weißem Licht. (Clayden-Villard-Effekt.) — Kurve 1: ohne Röntgenstrahlen. (Verschiedene Röntgenstrahlungen für die einzelnen Kurven.)

Die in Abb. 237 wiedergegebene graphische Darstellung des Villard-Effekts bei stufenweiser Nachbelichtung (mit Tageslicht) verschiedener Röntgenstrahlenvorbelichtungen stammt von Volmer (1).

Arens (9) und Eggert haben die Abhängigkeit des Villard-Effektes von der Intensität der Nachbelichtung untersucht und die Schwärzungsfläche (vgl. S. 289) für eine Emulsion (Agfa-Laue-Film) ermittelt. Es ergab sich, daß kleine Intensitäten weißen Lichtes (> 10^{-1} Lux) die Entwickelbarkeit des latenten Bildes der Röntgenstrahlen verringern, daß aber Belichtungen mit Intensitäten bis ca. 1 Lux bei gewissen $J \cdot t$-Werten größere Dichten als die Röntgenvorbestrahlung allein ergeben. Es wird dabei ein Maximum erreicht. Jenseits dieses Maximums, nach höheren $J \cdot t$-Werten zu, fällt die entwickelte Dichte wieder ab bis weit unter die ursprüngliche (allein durch die Röntgenvorbestrahlung herbeigeführte) Dichte. (Die Angaben in Lux gelten natürlich nur für den vorliegenden Fall des Agfa-Laue-Films.)

Für die Deutung des Clayden-Effektes ist die Erkenntnis der allgemeinen, prinzipiellen Versuchsbedingungen, die den Eintritt des Clayden-Effektes bedingen, von großer Wichtigkeit. Betrachtet man die oben aufgezählten Vorbelichtungsbedingungen, so ergibt sich, daß sämtliche Einwirkungen (über die Scherung läßt sich noch nichts Näheres aussagen) sehr plötzlich eine große Anzahl von Silberatomen je Korn für das latente Bild liefern. Speziell die Röntgenstrahlen machen an einem Korn je absorbiertes Quant ($h\nu$) ca. 1000 Ag-Atome (vgl. Abschnitt Nr. 45, S. 137) frei. Im Abschnitt Nr. 94, S. 313 über den Intensitätseffekt ist näher ausgeführt, daß eine derartige plötzliche Bildung von Ag-Atomen an einem Korn offenbar eine für die Entwicklung sehr günstige Struktur des latenten Bildes verursacht. Die größere photographische Wirkung großer Intensitäten relativ zu kleinen Intensitäten bei gleichen $J \cdot t$ konnte so erklärt werden.

Man muß annehmen, daß bei plötzlicher Bildung vieler Ag-Atome am Korn diese durch Koagulation viele Sekundärkeime, d. h. Entwicklungskeime bilden können. Durch die nun folgende Belichtung mit weißem Licht mittlerer Intensität wird zwischen diese Sekundärkeime hin und wieder ein einzelnes Ag-Atom gesetzt, da ein Lichtquant nur ca. 1 Ag-Atom bildet. Wird nun angenommen, daß die einzelnen Ag-Atome die Koagulation verschiedener Vorbelichtungssekundärkeime auslösen, so wird durch die Nachbelichtung eine für die Entwicklung viel weniger günstige Struktur des latenten Bildes herbeigeführt, da dessen aktive Oberfläche verringert wird. Auf diese Weise kann also auch die endgültig resultierende entwickelte Schwärzung kleiner sein als die Summe der einzelnen Schwärzungen S_1 und S_2.

Über den Mechanismus der Koagulationswirkung der einzelnen Ag-Atome auf die Vorbelichtungssekundärteilchen läßt sich Bestimmtes bisher nicht aussagen. Vorstellbar wäre, daß die einzelnen nacheinander bei der Nachbelichtung entstehenden Ag-Atome, wie es in Nr. 94, S. 313 über den Intensitätseffekt angedeutet wurde, an wenigen bevorzugten Stellen koagulieren und große Sekundärkeime bilden, die bei genügender Größe die kleineren Vorbelichtungskeime „verschlucken", indem die Vorbelichtungskeime sich an die größeren Keime anlagern.

Diese Auffassung wird gestützt durch die Kurven der Abb. 237. Nach der vorstehenden Erklärung kann bezüglich der Veränderung des latenten Bildes bei der Nachbelichtung folgendes eintreten:

1. Es können neben den Vorbelichtungskeimen selbständige Nachbelichtungskeime entstehen;

2. es können sich die entstandenen Nachbelichtungskeime an die Vorbelichtungskeime anlagern;

3. es können die Vorgänge 1 und 2 zugleich eintreten.

Vorgang 1 vermehrt die Entwickelbarkeit des latenten Bildes, Vorgang 2 vermindert sie im allgemeinen und Vorgang 3 kann sie unverändert bleiben lassen. Je nachdem Vor- oder Nachbelichtung überwiegt, wird Vorgang 1 und 3 bzw. 2 in den Vordergrund treten, wie es die Kurven der Abb. 237 zeigen.

Diese Deutung des Clayden-Effektes gab im Prinzip bereits Arens (*1*). Durch weitere Versuche (Untersuchung der Widerstandsfähigkeit des latenten Bildes gegen Chromsäure) konnte er die Anschauung stützen, daß der Clayden-Effekt mit einer Koagulation der Keime des latenten Bildes zusammenhängt.

Somit scheint auch der Clayden-Effekt einer Deutung auf Grund der Anschauungen, die bereits bei der Erklärung der Entstehung der Schwärzungskurve einschließlich der Solarisation sowie des Intensitätseffektes und des Herschel-Effektes gute Dienste leisteten, zugänglich zu sein.

97. Der Sabattier-Effekt. Wirkt auf ein anentwickeltes Bild diffuses Licht ein, so schlägt bei weiterer Entwicklung das erschienene Negativ in ein Positiv um. Dieses Phänomen wurde zuerst von Sabattier um 1860 (s. Lüppo-Cramer, [*17*, 628]) an nassen Kollodiumplatten beobachtet.

Umfangreiches Material über den Sabattier-Effekt hat vor allem Seemann (*1*) gesammelt. Aus seinen sensitometrischen Untersuchungen geht hervor, daß:

1. kein Unterschied bei der Sabattierschen Bildumkehrung zu bemerken ist, wenn die zweite Belichtung von der Schichtseite oder von der Glasseite erfolgt;

2. die Sabattiersche Bildumkehr nicht auf dem Solarisationsphänomen beruht;

3. nach der zweiten Belichtung, um Nebenerscheinungen möglichst auszuschalten, genügend lange entwickelt werden muß;

4. die Vor- und Nachbelichtung in einem begrenzten Verhältnis zueinander stehen müssen.

Eine Deutung des Sabattier-Effektes wurde zuerst gegeben, indem man die Umkehrung als reinen **Kopiereffekt** erklärte. Man nahm an, daß sich über die belichteten, anentwickelten Körner ein Häutchen von metallischem Silber, welches halb durchsichtig ist, legt, so daß, wenn die Schicht der zweiten Belichtung ausgesetzt wird, die anentwickelten Körner geschützt sind, während an anderen Stellen der Schicht die Körner ungeschützt liegen, um den neuen Eindruck des Lichtes aufzunehmen. Da die Nachbelichtung intensiver ist als die Vorbelichtung, so findet die fortgesetzte Entwicklung nunmehr vornehmlich an den der Nachbelichtung gegenüber freiliegenden Körnern statt. Dieser Erklärung schlossen sich auch Eder und H. W. Vogel an.

Nachdem jedoch von Stolze (*1*), Millis (*1*), Trivelli (*1*) u. a. entdeckt wurde, daß auch eine zweite Belichtung von der Glasseite aus wirksam ist, wies Trivelli auf die Unvereinbarkeit dieser Tatsache mit der erwähnten Erklärung hin. Trivelli wollte die Sabattiersche Bildumkehr als ein der Solarisation ähnliches Phänomen deuten. Diese Theorie wiederum konnte von Stenger (*1*) (vgl. oben!) widerlegt werden.

Eine weitere Erklärung des Sabattier-Effektes stammt von Seemann (*1*). Dieser wollte den Effekt als einen Entwicklungseffekt erklären: An den bei der ersten Entwicklung am meisten geschwärzten Bildstellen wird der Entwickler verbraucht, es reichern sich dort die für die zweite Entwicklung verzögernd wirkenden Reaktionsprodukte an. Lüppo-Cramer erhielt jedoch auch nach Auswaschen der Schicht die Bildumkehr, so daß die Theorie von Seemann nicht zu halten sein dürfte.

Nach Lüppo-Cramer (*5*, *6*) werden die anentwickelten Stellen mit zunehmender Silbermenge weniger lichtempfindlich. Mit dieser Annahme läßt sich der Sabattier-Effekt deuten, ohne mit den bisher bekannten Tatsachen in Widerspruch zu kommen, doch ist diese Erklärung noch wenig befriedigend, da jetzt wiederum zu erklären ist, warum Körner durch Anentwicklung weniger lichtempfindlich werden.

f) Die Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses.

Der photographische Prozeß, d. h. die Belichtung einer Halogensilbergelatineschicht mit nachfolgender Entwicklung, ist in zweierlei Weise von der Temperatur abhängig:

1. von der Temperatur bei der Belichtung,
2. von der Temperatur bei der Entwicklung.

Die Abhängigkeit des Entwicklungsprozesses von der Temperatur ist seinem Charakter als chemische Reaktion entsprechend zu erwarten. Sie ist bereits in Abschnitt Nr. 76, S. 227, besprochen. Dort sind auch Daten für den Temperaturkoeffizienten der Entwicklung angegeben.

Nicht ohne weiteres vorherzusagen und daher interessanter ist dagegen der Einfluß der Temperatur auf die entwickelte Dichte **bei der Belichtung der Schichten.**

Die Angaben der verschiedenen älteren Autoren, welche über den in Frage stehenden Effekt bereits gearbeitet haben, widersprechen sich, und zwar nicht nur in den Beobachtungen über die Größe, als auch vor allem in dem Vorzeichen des Effektes, so daß allgemeine Folgerungen bisher nicht gezogen werden konnten. Erst in neuester Zeit haben Untersuchungen von Becker (*6*) und Luft (s. auch Becker [*5*]) hier Klarheit geschaffen.

Bei den Versuchen sind folgende Punkte in Betracht zu ziehen:

1. Es müssen sich mehrere Messungen über ein möglichst großes Temperaturgebiet erstrecken (nicht nur mehrere Messungen über ein kleines Gebiet und auch nicht nur eine Messung über ein großes Gebiet), da in verschiedenen Temperaturintervallen die Auswirkung der Temperatur verschiedenartig sein kann.

2. Es ist insofern mit Vorsicht zu experimentieren, als eine obere Temperaturgrenze gegeben ist, über der die Emulsion dauernde Veränderung in ihrem Reifzustand erleidet. Eggert und Luft unterschieden daher zwischen einem reversiblen und irreversiblen Temperaturgebiet. Im reversiblen Gebiet ist also die Emulsion in ihrer Empfindlichkeit nach Erwärmung bzw. Abkühlung und Zurückbringen auf die Ausgangstemperatur (z. B. Zimmertemperatur) nicht verändert; im irreversiblen Gebiet dagegen (im allgemeinen für Temperaturen über + 60° C) sind Empfindlichkeit, Schleier usw. der Emulsion für die Dauer, also auch nach erfolgter Abkühlung, verändert. Sichere Aussagen lassen sich offenbar nur über die Beobachtungen im reversiblen Gebiet machen.

3. Es ist die Strahlenart, mit der die Bestrahlung der Schichten vorgenommen wurde, in Betracht zu ziehen. Es dürfen nicht ohne weiteres die Ergebnisse bei Verwendung einer Strahlenart verallgemeinert werden.

Aus der Nichtbeachtung bzw. nicht genügender Beachtung dieser Umstände erklären sich die Widersprüche, die sich anscheinend aus den Angaben der älteren Beobachter ergeben. In Tabelle 185 sind diese Versuchsverhältnisse und Ergebnisse in übersichtlicher Form zusammengestellt.

Tabelle 185. Beobachtungen verschiedener Autoren über den Einfluß der Temperatur bei der Belichtung auf die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatineschichten.

Strahlenart	Untersuchtes Temperaturintervall	Einfluß der Temperatur: Empfindlichkeitszunahme + Empfindlichkeitsabnahme — (mit steigender Temperatur)	Einfluß der Temperatur: Empfindlichkeitsfaktor	Beobachter
Lichtstrahlen	— 32° C bis + 90° C	Keine wesentliche Änderung	± 0	Pictet (1) u. Schm[illegible]
	— 190° C u. + 20° C	+	ca. 400	A. u. L. Lumière (1)
	— 85° C u. + 20° C	+	1,05 pro 10° C	Padoa (1) u. Mervini
	+ 7° C u. + 64° C	+	—	Dal[illegible] (1)
	+ 20° C bis + 80° C	Keine wesentliche Änderung	± 0	Z[illegible] (1)
	+ 20° C bis + 90° C	bei vielen Schichten +	—	K[illegible] (1)
	+ 15° C bis + 80° C	bei einigen Schichten —	—	Osamu Masaki (1)
Röntgenstrahlen	+ 15° C u. + 85° C	+	2,5	Z[illegible] (1)
	0° C bis + 70° C	+	—	P. S[illegible] (1)
	+ 20° C u. + 40° C	+	2,0	F. B[illegible] (1)

Die im folgenden zusammenfassend wiedergegebenen Ergebnisse von Eggert und Luft zeigen, daß bei umfassender experimenteller Untersuchung des Temperatureinflusses sich allgemeine Gesichtspunkte ergeben, unter die sich die zum Teil widerspruchsvollen Ergebnisse der früheren Autoren einordnen lassen.

Zu ihren Versuchen benutzten Eggert und Luft zuerst offene Kästchen aus starkem Kupferblech. Die Wandungen konnten durch ein Wärme- bzw. Kältebad auf verschiedene Temperaturen gebracht werden. Die zu untersuchenden Filme wurden fest an die Wandungen angepreßt, so daß sie sehr bald deren Temperatur annahmen. Die Temperatur der Vorder- und Rückseite der Filme konnte mit Hilfe eines Thermoelements gemessen werden. Bei der Bestrahlung der Filme von der offenen Seite der Kästchen aus (mit Licht- und Röntgenstrahlung) wurden die Filme zum Teil mit Bleistreifen abgedeckt. Die jeweils unbedeckten Stellen wurden verschieden lange bestrahlt, so daß man Zeitschaltometerstreifen erhielt.

Bei anderen Versuchen (mit Licht- und α-Strahlen) wurden die Filme in einem Metallzylinder durch vortemperierten Wasserstoff von der Temperatur des Bades, in dem der Metallzylinder stand, auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Temperaturmessung geschah wiederum mittels eines Thermoelements. Als α-Strahler diente ein *Po*-Präparat. Es wurden (mittels eines Bleischiebers) Zeitskalen aufgenommen.

Tabelle 186. Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der Temperatur bei der Belichtung der Schichten. — Konstante (doch nicht gleiche) Lichtmenge für jeden Emulsionstyp.

Temperatur °C	Dichten	
	Typ I Kinepositiv	Typ II LAUE-Film
— 60	0,6	1,75
— 40	1,7	1,6
— 20	1,8	1,45
± 0	1,0	1,3
+ 20	0,6	1,2
+ 40	0,45	1,0
+ 60	0,40	1,0
. . . . .	. . . . .	. . . . .
+ 80	0,9	2,2
+ 90	1,75	—

Die mit den beiden Versuchsanordnungen erhaltenen Resultate stimmten überein. Zu den Versuchen wurden hauptsächlich Filme verwandt.

Lichtstrahlen. Bei den Versuchen mit Lichtstrahlen wurden sieben verschiedene Emulsionstypen bei verschiedenen Temperaturen zwischen — 60° C und + 90° C untersucht. Die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Schwärzungskurven gehen fächerförmig auseinander, d. h. also: die geringen Dichten an der Schwelle der Kurven sind weniger temperaturabhängig als die hohen Dichten. Betrachtet man die Dichten, welche von einer konstanten Lichtmenge bei verschiedenen Temperaturen hervorgerufen werden, so ergibt sich die Tabelle 186.

Wie ersichtlich, steigt bei dem Kinepositivfilm die Empfindlichkeit (d. h. die Dichte) von —60° C zunächst an, erreicht ein Maximum bei ca. —20° C, fällt dann wieder ab, erreicht ein Minimum bei ca. + 60° C, um abermals anzusteigen. Dieser letzte Anstieg ist jedoch durch Reifungserscheinungen hervorgerufen; er liegt also im irreversiblen Gebiet und kann daher in seinem Ursprung schwer beurteilt werden.

Die zweite in Tabelle 186 erwähnte Emulsion verhält sich anders als die erste: Die Empfindlichkeit fällt zwischen —60° C und + 60° C ziemlich geradlinig nach den höheren Temperaturen zu ab.

Diese beiden betrachteten Emulsionen stellen zwei typische Fälle dar, welche sämtliche von EGGERT und LUFT untersuchten Emulsionstypen erfassen, und zwar gehören zum

Typ 1: Agfa-Kinepositiv-, Spezial-, Extra-Rapid-, Röntgen- und Phototechnische Emulsion,

Typ 2: Agfa-LAUE- (ZAHN-) Film und ein Versuchsfilm.

Jedoch hat im Grunde wahrscheinlich die Temperaturfunktion bei allen Emulsionen den gleichen Verlauf, nur ist offenbar bei dem Typ 2 das bei ca. —20° C liegende Maximum des Typ 1 nach noch tieferen Temperaturen als den untersuchten verlagert.

Röntgenstrahlen. Wesentlich einfacher als bei Lichtstrahlen liegen die Verhältnisse bei Röntgenstrahlen. Hier wurden ebenfalls fächerförmig auseinandergehende Schwärzungskurven bei verschiedenen Temperaturen gefunden. Wie bei Lichtstrahlen ist also auch hier der Temperatureinfluß bei hohen Dichten größer als bei kleinen. Entgegen den Verhältnissen bei Lichtstrahlen nimmt jedoch bei allen untersuchten Emulsionen die Empfindlichkeit recht genau proportional mit steigender Temperatur zu; verschieden ist nur der Neigungswinkel für die Kurve des Temperaturanstiegs bei den einzelnen Emulsionen, wie sich aus Tabelle 187 entnehmen läßt.

Tabelle 187. Abhängigkeit der entwickelten Dichten von der Temperatur bei der Bestrahlung der Schichten mit Röntgenstrahlen. — Dichtedifferenzen für konstante, aufgestrahlte Energiemengen innerhalb des einzelnen Emulsionstyps (jedoch verschiedene Energiemengen für die verschiedenen Emulsionen).

Emulsionsart	ΔD für $-60°$C bis $+70°$C		Emulsionsart	ΔD für $-60°$C bis $+70°$C	
Laue-Film-Emulsion	0,5 —1,3	0,8	Phototechn. B-Emuls.	0,8 —1,2	0,4
Röntgen-Film-Emuls.	1,2 —1,9	0,7	Feinkorn-Emulsion . .	0,45—0,85	0,4
Extra-Rapid-Emuls. .	0,45—1,0	0,55	Spezial-Emulsion . . .	0,65—1,0	0,35
Pan-Film-Emulsion .	0,75—1,15	0,4	Kinepositiv-Emulsion	0,75—1,0	0,25

Ein irreversibles Gebiet, d. h. eine Nachreifung bei hohen Temperaturen (> 60° C), machte sich hier nicht bemerkbar.

α-Strahlen. Bei Bestrahlung der Schichten mit α-Strahlen war kein Temperatureffekt zwischen —60° C und +70° C zu beobachten. — Reifungseffekte (irreversibles Gebiet) traten wie bei Röntgenstrahlen auch hier nicht auf.

Deutung des Temperatureinflusses. Was zunächst die Verschiedenheit bzw. Widersprüche der verschiedenen Beobachter anbetrifft, so zeigen die vorstehend geschilderten Versuchsergebnisse von Eggert und Luft, daß alle Beobachtungen durchaus zutreffend sein können, und daß sich Widersprüche nur durch Verallgemeinerung von Resultaten, die in beschränkten Temperaturintervallen gemacht wurden, ergeben. Dies gilt besonders für die Verhältnisse bei Bestrahlung mit Licht, wo infolge der komplizierten Temperaturfunktion in verschiedenen Temperaturintervallen und bei verschiedenen Emulsionen sehr verschiedene (auch im Vorzeichen verschiedene) Effekte erhalten werden können.

Überblickt man die Versuchsergebnisse für alle drei Strahlenarten (vgl. auch die instruktive Abb. 2 in Eggert [56, 632f]), so fällt vor allem der prinzipiell verschiedene Temperatureinfluß bei den drei Strahlenarten auf, und zwar ist die Verschiedenheit ganz im Sinne ihrer sonstigen photographischen Wirkungen. Wie hier die Temperaturfunktion am kompliziertesten bei den Lichtstrahlen, wesentlich einfacher bei den Röntgenstrahlen und überhaupt nicht vorhanden bei den α-Strahlen ist, so sind in gleicher Weise die Verhältnisse bei der Entstehung der drei prinzipiell verschiedenen Schwärzungskurventypen für die drei Strahlenarten (vgl. Nr. 85 und 86). Auch für den Intensitätseffekt ergab sich die gleiche Reihenfolge: größter Einfluß bei den Lichtstrahlen, weniger bei den Röntgenstrahlen und unmerklich bei den α-Strahlen (vgl. S. 311).

Die für die Entstehung der drei Schwärzungskurventypen gegebenen Deutungen werden also offenbar auch auf die hier gefundenen Verhältnisse mit Erfolg angewandt werden können, was wiederum eine Bestätigung dieser Anschauungen bedeutet.

Dementsprechend hat man sich den Einfluß der Temperatur bei der Belichtung folgendermaßen vorzustellen:

Für die Ausnutzung des latenten Bildes bei der Entwicklung (d. h. also für die entwickelte Dichte) ist der Aufbau des latenten Bildes, wie in Nr. 85, S. 262, gezeigt wurde, von großer Bedeutung. Ohne Zweifel spielt nun für diesen Aufbau die Temperatur eine Rolle, indem sie den Verteilungszustand der Ag-Atome des latenten Bildes beeinflußt. Die Beobachtungen von Lorenz und Hirsch (an Schmelzen von AgBr, vgl. Nr. 46, S. 139), sowie von J. J. Pohl (1) und Schwarzschild (1) (bei der direkten Schwärzung, vgl. Nr. 47, S. 145) deuten darauf hin, daß Temperaturerhöhung — wie aus der Kolloidchemie allgemein bekannt — die Entstehung größerer Keime bzw. die Koagulation der Ag-Atome des latenten Bildes begünstigt.

Infolge der verschiedenen Quantenausbeute bei der Absorption je eines Quants bzw. einer Elementarenergie der einzelnen Strahlenarten — 1 Lichtquant liefert 1 Ag-Atom, 1 Röntgenquant liefert 1000 Ag-Atome an einem Bromsilberkorn, 1 α-Strahl liefert ca. 10000 Ag-Atome an einem Korn für das latente Bild (vgl. Nr. 86, S. 778) — ist nun die Koagulation der Ag-Atome des latenten Bildes der Lichtstrahlen sehr viel einflußreicher als bei Röntgenstrahlen oder gar α-Strahlen, wie nach dem in Nr. 85, S. 262, dargelegten einleuchtend sein dürfte. Die prinzipiellen Unterschiede der Temperatureinflüsse der verschiedenen Strahlenarten erscheinen hiernach durchaus erklärlich. Wie jedoch im einzelnen die beobachteten Temperaturfunktionen, insbesondere die der Lichtstrahlen, zu deuten sind, läßt sich bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über den Aufbau des latenten Bildes und den Entwicklungsvorgang noch nicht erkennen.

Eine andere Deutung des Temperatureffektes könnte durch Annahme einer Beeinflussung der Masse des latenten Bildes, also einer Erhöhung der Quantenausbeute, gegeben werden. Wenn auch bisher die Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur nicht direkt nachgewiesen ist, so ist sie doch sehr wahrscheinlich, da die Photolyse des AgBr in der Schicht ohne Folgereaktionen verläuft (Quantenausbeute 1 bei Lichtstrahlen!), somit also theoretisch temperaturunabhängig sein muß.

D. Der Fixierprozeß.

Nach der Entwicklung der Halogensilberschichten ist das unveränderte Halogensilber aus den Schichten zu entfernen, um das Bild haltbar zu machen. Die Lösung des Halogensilbers geschieht ausschließlich durch praktische Ausnutzung der Fähigkeit der Silbersalze, mit vielen Verbindungen lösliche Doppelsalze bzw. Komplexionen zu bilden. Der Fixierprozeß in der nachstehend besprochenen Form findet sowohl bei Negativ- als auch bei Positivschichten, also bei Platten, Filmen und Entwicklungspapieren Anwendung.

98. Die chemischen Reaktionen des Fixierprozesses. Die Wirksamkeit eines Fixiermittels, welches die Lösung eines Silbersalzes durch Bildung eines Komplexions herbeiführt, hängt ab von der Beständigkeitskonstante des Komplexions und von der Löslichkeit des Silbersalzes.

Die Beständigkeitskonstante eines Komplexions wird nach BODLÄNDER (*1*) durch den reziproken Wert seiner Dissoziationskonstanten definiert, da hierdurch die Bildungsenergie bzw. die maximale Arbeit bei der Bildung des Ions entsprechend der Beziehung

$$A = RT \ln K$$

gegeben ist. Die Beständigkeitskonstante für das Komplexion $Ag(CN)_2'$ ist z. B.

$$K = \frac{[Ag(CN)_2']}{[Ag^{\cdot}]\,[CN']^2}.$$

Es ist also die Konzentration des Komplexions, d. h. des gelösten Silbers bei einer bestimmten $Ag^{\cdot}$- bzw. CN'-Konzentration gegeben durch:

$$[Ag(CN)_2'] = K \cdot [Ag^{\cdot}] \cdot [CN']^2.$$

Nun ist die Konzentration der Silberionen $[Ag^{\cdot}]$ beim Lösungsprozeß durch die Löslichkeit des zu lösenden Silbersalzes gegeben und $[s']$, die Konzentration des lösenden bzw. komplexbildenden Ions, ist durch die Löslichkeit des Lösungsmittels begrenzt. Wenn also $[Ag^{\cdot}]$ sehr klein ist, wie z. B. beim AgJ, so kann eine merkliche Lösung des AgJ durch Komplexbildung nur durch ein Lösungsmittel,

für dessen Silberkomplexsalz die Beständigkeitskonstante K entsprechend groß genug ist, eintreten. Für die Auflösung des AgJ mit Thiosulfat z. B. gelten folgende Gleichungen:

$$[Ag^{\cdot}]\cdot[J'] = 2{,}6\cdot10^{-16} \text{ (Löslichkeitsprodukt)} \tag{1}$$

$$\frac{[Ag(S_2O_3)_2''']}{[Ag^{\cdot}][S_2O_3'']^2} = K \text{ (Beständigkeitskonstante)} = 0{,}98\cdot10^{13}. \tag{2}$$

Aus (1) ergibt sich:

$$[Ag^{\cdot}] = \frac{2{,}6\cdot10^{-16}}{[J']}.$$

Dies in (2) eingesetzt:

$$[Ag(S_2O_3)_2''']\cdot[J'] = 0{,}98\cdot10^{13}\cdot2{,}6\cdot10^{-16}\cdot[S_2O_3'']^2.$$

Da

$$[J'] = [Ag(S_2O_3)_2'''],$$

folgt:

$$[Ag(S_2O_3)_2'''] = [S_2O_3'']\sqrt{0{,}98\cdot2{,}6\cdot10^{-3}} = 5{,}0\cdot10^{-2}[S_2O_3''].$$

Die Konzentration des gelösten, d. h. in das Komplexion $[Ag(S_2O_3)_2''']$ übergeführten $[Ag^{\cdot}]$ ist also klein, entsprechend der praktischen Erfahrung, daß Jodsilber mit Thiosulfat nur sehr schwer ausfixiert. Sehr viel leichter dagegen wird, wie die ca. 8 Zehnerpotenzen (vgl. Tabelle 189) größere Komplexkonstante erwarten läßt, die Auflösung des AgJ in KCN erfolgen (vgl. S. 478).

Die Beständigkeitskonstanten und Löslichkeitsprodukte (Konzentrationen in Mol/l) der wichtigsten Silbersalze und Silberkomplexionen sind in Tabelle 188 und 189 verzeichnet.

Tabelle 188. Löslichkeitsprodukte der wichtigsten Silbersalze (20° C).

Salz	Löslichkeitsprodukt	Salz	Löslichkeitsprodukt
AgCl	$1{,}2\cdot10^{-10}$	AgCNS	$0{,}7\cdot10^{-12}$
AgBr	$3{,}4\cdot10^{-13}$	Ag_2S	$1{,}6\cdot10^{-49}$
AgJ	$2{,}6\cdot10^{-16}$	AgOH	$1{,}6\cdot10^{-8}$
Ag_2CrO_4	$2{,}0\cdot10^{-12}$	Ag_2CO_3	$5\cdot10^{-12}$
		AgCN	$2{,}2\cdot10^{-12}$ ($[Ag^{\cdot}][Ag(CN)_2']$)

Tabelle 189 (s. Bodländer [5]). Beständigkeitskonstanten einiger komplexer Silberionen.

Formel des Ions	Beständigkeitskonstante	Konzentrationsgrenze der freien Anionen
$Ag(S_2O_3)_2'''$	$0{,}98\cdot10^{13}$	unter 0,1 n
$Ag(S_2O_3)_3^{V}$	$3{,}45\cdot10^{13}$	über 0,5 n
$Ag(CN)_2'$	$1{,}1\cdot10^{21}$	unter 0,05 n
$Ag(CN)_3''$	$0{,}06\cdot10^{22}$	über 0,05 n
$Ag(CNS)_2'$	$6\cdot10^{9}$	unter 0,3 n
$Ag(CNS)_4'''$	$1{,}5\cdot10^{11}$	über 0,3 n
$Ag(NH_3)_2$	$1{,}6\cdot10^{7}$	—

In der photographischen Praxis wird allgemein nur das Natriumthiosulfat zum Fixieren verwandt. Die Bildung des Komplexsalzes verläuft in diesem Fall in 3 Stufen. Zunächst bildet das Natriumthiosulfat mit dem Bromsilber bzw. Chlorsilber das in Wasser unlösliche Silberthiosulfat:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,AgBr = Ag_2S_2O_3 + 2\,NaBr.$$

In der zweiten Phase des Prozesses wirkt nachdiffundiertes, überschüssiges Thiosulfat auf das bereits gebildete Silberthiosulfat ein, und es entsteht das folgende primäre Doppelsalz:

$$Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3\cdot Na_2S_2O_3.$$

Diese Reaktion hat sich vollzogen, wenn das Negativ in den unbelichteten bzw. ungeschwärzten Stellen eben klar durchsichtig geworden ist und wenn von der Rückseite der Platte in der Schicht kein gelblich-weißes Bromsilber mehr zu erkennen ist. Der Fixierprozeß ist jedoch hiermit noch nicht beendet, denn das primäre Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich und wird daher aus der Gelatineschicht nicht ausgewaschen. Die zurückbleibenden Silbersalzreste bewirken beim Lagern des Negativs eine Vergilbung und mehr oder minder eine Zerstörung der Schicht.

Um den Fixierprozeß sachgemäß zu Ende zu führen, ist durch weitere Einwirkung von überschüssigem nachdiffundiertem Thiosulfat die Umwandlung des primären Doppelsalzes in das sekundäre in Wasser leicht lösliche Doppelsalz herbeizuführen:

$$Ag_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 \cdot 2\,Na_2S_2O_3 .$$

Um sicher zu sein, daß dieser Zustand eingetreten ist, soll das Negativ in dem Fixierbad die doppelte Zeit, die zum Verschwinden des Bromsilbers notwendig ist, verbleiben.

Als Ionenreaktionen geschrieben, ergeben sich für die einzelnen Teilvorgänge folgende Gleichungen:

$$Ag^{\cdot} + S_2O_3'' \rightleftharpoons AgS_2O_3', \quad (1)$$

$$AgS_2O_3' + S_2O_3'' \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2''', \quad (2)$$

$$Ag(S_2O_3)_2''' + S_2O_3'' \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_3'''''. \quad (3)$$

Aus den Darlegungen geht hervor, daß beim Fixieren ein genügender Überschuß von $Na_2S_2O_3$ von großer Wichtigkeit ist. Das Fixierbad soll daher auch nicht zu sehr ausgebraucht werden. Einige Zahlenangaben für die Praxis gaben Lumière (*16, 17, 18*) und Seyewetz:

In 100 ccm 20proz. Fixiernatronlösungen sollen nicht mehr als 5—6 Platten 13 cm × 18 cm fixiert werden. In 1 Liter sauren Fixierbades von 15% $Na_2S_2O_3$-Gehalt und 1,5% $NaHSO_3$ sollen nicht mehr als 50 Platten 9 cm × 12 cm ausfixiert werden. Wird die Konzentration des gelösten Bromsilbers im Fixierbad (20proz.) größer als ca. 2%, so kann nach Lumière und Seyewetz das unlösliche primäre Doppelsalz nicht mehr völlig aus der Schicht entfernt werden. Für Entwicklungspapiere gilt bei einer Badkonzentration von 20% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ eine Fixierzeit von 3 Minuten als ausreichend.

99. Die Kinetik des Fixierprozesses mit Thiosulfat. Umfangreiche Untersuchungen über die Abhängigkeit der Fixiergeschwindigkeit von den einzelnen Faktoren, wie Konzentration des Bades, Rührung, Gerbung der Schicht usw. sind von Sheppard (*14*, 127 ff.) und Mees ausgeführt worden. Die Ergebnisse haben nicht nur das Wesen des Fixierprozesses geklärt, sondern sie sind ganz allgemein für die Diffusionsvorgänge, die bei allen Behandlungen der Schicht mit Lösungen eine Rolle spielen, von großem Interesse.

Als Untersuchungsmethode zum Verfolgen der zeitlichen Reaktion diente die photometrische Bestimmung des Halogensilbers in verschiedenen Zeitabständen während des Fixierens. Um eine Schwärzung der Schicht während der Messungen zu verhindern, wurde mit Licht photometriert, aus welchem mit Hilfe eines Gelbfilters das Blau und Violett filtriert war. Ist D_0 die ursprüngliche Dichte der Schicht, D die Dichte zur Zeit t, so entspricht die Menge des aufgelösten Halogensilbers $1 - \frac{D}{D_0}$.

Die Abhängigkeit der Fixiergeschwindigkeit von der Konzentration des $Na_2S_2O_3$ im Fixierbad zeigt Abb. 238 (s. Sheppard [*14*] und Mees).

Aus den Kurven der Abb. 238 ergibt sich, daß die Fixiergeschwindigkeit bei den untersuchten, relativ zur Praxis kleinen $Na_2S_2O_3$-Konzentrationen proportional den Fixiersalzkonzentrationen ist. Ist s die Menge des gelösten Bromsilbers zur Zeit t, so kann der Fixierverlauf (für den geraden Teil der Kurven) dargestellt werden durch

$$\frac{ds}{dt} = C \quad \text{bzw.} \quad s = Ct + K.$$

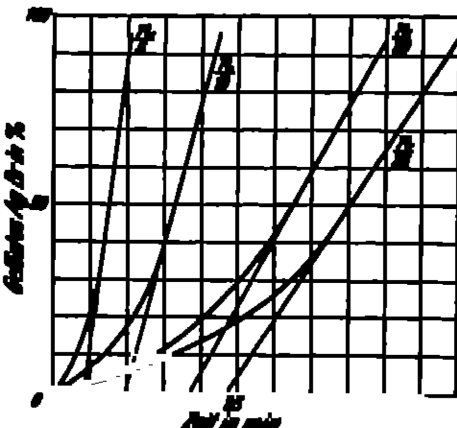


Abb. 238. Fixiergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration des $Na_2S_2O_3$.

Hierin bedeuten C die Tangenten der Winkel zwischen den Kurven und der Abszisse (Spalte 2, Tabelle 190), K die Schnittpunkte der (Verlängerungen der geraden Teile der) Kurven mit der Abszisse (Spalte 4 in Tabelle 190). In der Konstanz der Quotienten $\frac{C}{c}$ (c = Konzentration des Fixierbades) bzw. der Produkte $K \cdot c$ drückt sich die Proportionalität zwischen Fixiergeschwindigkeit und Konzentration aus.

Den Anstieg von $\frac{ds}{dt}$ bei kleinen Fixierzeiten deuten SHEPPARD und MEES mit Hilfe der Beobachtung, daß die obersten Lagen der Schichten infolge Sedimentation oder Oberflächenerscheinungen ärmer an Silberhalogenid sind als die unteren.

Tabelle 190. Abhängigkeit der Fixiergeschwindigkeit von der Konzentration der Fixierlösung an $Na_2S_2O_3$.

Konzentration der $Na_2S_2O_3$ c	$C = \operatorname{tg} \alpha$	$\frac{C}{c}$	K Minuten	$K \cdot c$
0,20 m	7,2	36	4	0,8
0,10 m	3,5	35	9	0,9
0,05 m	1,8	36	18	0,9
0,04 m	1,5	37	24	0,9

Für die **Praxis** ist von Interesse, die Konzentration an $Na_2S_2O_3$ zu kennen, bei welcher in kürzester Zeit der Fixierprozeß einer normalen Schicht abläuft. Die Abhängigkeit der Fixierzeit von solchen praktisch wichtigen Konzentrationen haben SHEPPARD (*11*, 48/49), ELLIOTT und SWEET ermittelt. Abb. 239 enthält die gefundenen Kurven. Die Schichten (SEED-Process) wurden bei diesen Versuchen bewegt.

Die Ergebnisse lassen ein Optimum für die Konzentration des Fixierbades bei ca. 40% Hyposulfit erkennen. Bei dieser Konzentration sind bei größtem Gehalt an $Na_2S_2O_3$, also bei längster Gebrauchszeit, die kürzesten Fixierzeiten (bei normaler Temperatur) zu erzielen.

In Abb. 240 (s. SHEPPARD [*11*], ELLIOTT und SWEET) ist die Fixierzeit-$Na_2S_2O_3$-Konzentrationskurve (20°) der **Quellungskurve** der Schicht in der jeweiligen $Na_2S_2O_3$-Lösung gegenübergestellt. Die Quellung der Schicht ist auf die Quellung in Wasser bezogen worden, wie die Maßeinteilung der Ordinate anzeigt (Quellung 0 = Quellung in H_2O).

Das **Optimum der Konzentration** an $Na_2S_2O_3$ für die kürzeste Fixierzeit liegt offenbar bei dem Punkt, wo bei größter Diffusionsgeschwindigkeit von

$Na_2S_2O_3$ in die Schicht (Gramm $Na_2S_2O_3$ je Kubikzentimeter in die Schicht eindringende Lösung) auch die größte Quellung der Schicht herrscht (Kubikzentimeter in die Schicht je Sekunde eindringende Lösung), also bei ca. 20% $Na_2S_2O_3$.

Durch die Kurven der Abb. 239 wird auch die **Temperaturabhängigkeit** des Fixierprozesses erläutert. Der Einfluß der Temperatur ist — wie ersichtlich — in starkem Maße von der Konzentration abhängig. Gering ist er bei den optimalen Konzentrationen zwischen 20—40% $Na_2S_2O_3$.

Von dem **Aufbau der Halogensilberkörner** in der Schicht wird die Fixiergeschwindigkeit in doppelter Weise abhängig sein:

1. von der chemischen Zusammensetzung des Korns;
2. von der Korngröße.

Das leichter lösliche Chlorsilber wird schneller ausfixieren als das schwerer lösliche Bromsilber. Beim Bromsilber wird wiederum der in fast allen technischen Emulsionen vorhandene Jodsilbergehalt eine verzögernde Rolle spielen.

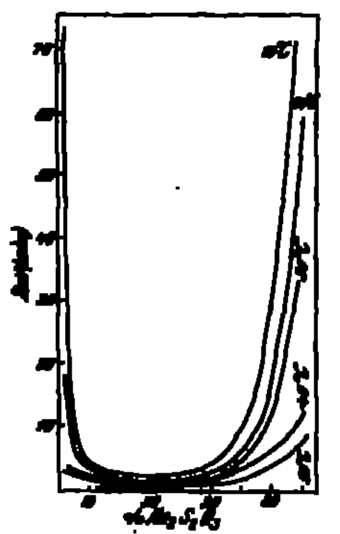


Abb. 239. Abhängigkeit der Fixiergeschwindigkeit von der Konzentration des $Na_2S_2O_3$ und der Temperatur. (Schicht während des Fixierens bewegt.)

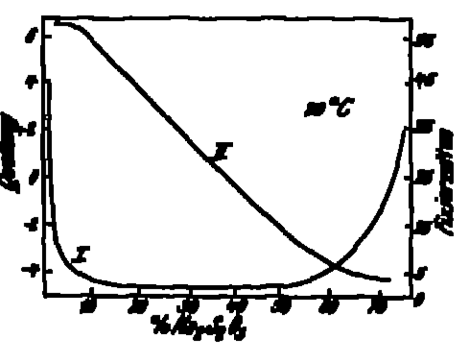


Abb. 240. Fixierzeiten (Kurve I) und Quellung (Kurve II) in Abhängigkeit von der Konzentration des $Na_2S_2O_3$. — Maß der Quellung relativ; bezogen auf die Quellung in Wasser ±0.

Die Fixiergeschwindigkeitskurven von drei verschiedenen Emulsionen bei gleicher Fixierbadkonzentration sind in Abb. 241 wiedergegeben (s. SHEPPARD [14,133] und MEES).

Man sieht aus den Daten der Abb. 241, daß sich die Emulsion in ihrer Fixiergeschwindigkeit nach den gegebenen Gesichtspunkten einordnen.

Den **Einfluß des Rührens bzw. Bewegens** der Schichten während des Fixierens zeigen für n/10 und n/20 $Na_2S_2O_3$-Lösungen die Abb. 242 und 243 (s. SHEPPARD [14] und MEES).

Es wird also nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch deren Verlauf beeinflußt. An Stelle der linearen Funktion der Fixiergeschwindigkeit tritt eine exponentielle Abhängigkeit.

Eine Beschleunigung des Fixierprozesses kann auch dadurch erreicht werden, daß die Platten bzw. Filme mit der Schichtseite nach unten in einigem Abstand vom Boden der Fixierschale in das Fixierbad gelegt werden. Wahrscheinlich sinken so die schweren Reaktionsprodukte ($Ag[S_2O_3]_2^V$) auf den Boden des Gefäßes, so daß ein erhöhter Diffusionsaustausch in der Schicht resultiert. In der

Tabelle 191. Fixierzeiten bei Fixierung 1. ohne Rühren, Schicht nach oben, 2. ohne Rühren, Schicht nach unten, 3. mit Rühren (Bewegung der Platte) (SEED 23).

$Na_2S_2O_3$ %	Fixierart	Fixierzeiten Sekunden	Verhältnisse der Zeiten
16	Schicht nach oben . .	532	2,2
	Schicht nach unten . .	237	1,3
	Rühren	183	
25	Schicht nach oben . .	236	1,6
	Schicht nach unten . .	139	1,3
	Rühren	109	

vorstehenden Tabelle 191 (s. SHEPPARD [11], ELLIOT und SWEET) sind die Fixierzeiten bei verschiedenen Fixierarten gegenübergestellt.

Für Schichten, die mit Formaldehyd gegerbt wurden, fanden SHEPPARD (14, 138) und MEES keine veränderte Fixiergeschwindigkeit gegenüber unbehandelten Schichten. Eine Platte, deren Schicht bei ca. 84° C schmolz, wurde 15 Minuten in 10 proz. Formaldehydlösung gebadet. Die Schicht wurde durch diese Behandlung unlöslich in kochendem Wasser. Tabelle 192 enthält die Meßreihen der ungegerbten und gegerbten Schicht. Ein Unterschied ist nicht zu erkennen.

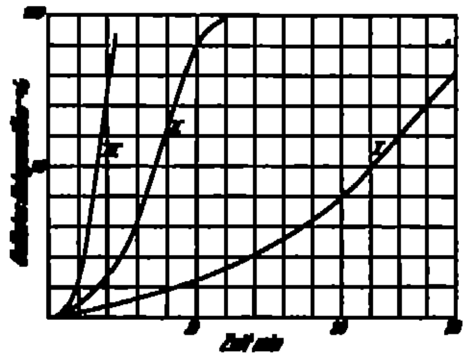


Abb. 241. Verlauf des Fixierprozesses bei drei verschiedenen Emulsionen:
Kurve I: mittlerer Korndurchmesser ca. 3 μ. Großer AgJ-Gehalt. (WRATTEN Speed.)
Kurve II: mittlerer Korndurchmesser ca. 1,7 μ. (WRATTEN Ordinary.)
Kurve III: Chlorsilberemulsion. Mittlerer Korndurchmesser ca. 0,7 μ.

Die vorstehend dargestellten Beobachtungen ergeben, wie SHEPPARD (14) und MEES ausführten, für das Wesen des Fixierprozesses folgende Vorstellung:

Die Geschwindigkeit des Fixierprozesses ist weniger von der eigentlichen Auflösungsreaktion

$$Ag^{\cdot} + 2S_2O_3'' \rightleftarrows Ag(S_2O_3)_2'''$$

Tabelle 192. Fixiergeschwindigkeit einer ungegerbten und einer bis zur Unlöslichkeit in kochendem Wasser gegerbten Schicht (Formaldehyd). (Ausfixierte Halogensilbermengen in Bruchteilen der Gesamtmenge.)

Fixierzeit	Ausfixierte Halogensilbermenge		Fixierzeit	Ausfixierte Halogensilbermenge	
Minuten	ungegerbte Schicht	gegerbte Schicht	Minuten	ungegerbte Schicht	gegerbte Schicht
0	—	—	20,0	0,40	0,42
6,0	0,05	0,055	22,0	0,47	0,47
8,0	0,08	0,12	24,0	0,55	0,56
12,0	0,17	0,16	26,0	0,70	0,69
14,0	0,20	0,21	28,0	0,82	0,81
16,0	0,23	0,32	30,0	0,93	0,94

abhängig als vielmehr von physikalischen Vorgängen, insbesondere von der Diffusionsgeschwindigkeit des $Na_2S_2O_3$ in die Schicht. Die eigentliche Lösungsreaktion verläuft wesentlich rascher als die Diffusion. Diese Vorstellung wird besonders überzeugend gestützt durch die Beobachtung, daß die Geschwindigkeit des Fixierprozesses durch freies Bromid nicht beeinflußt wird.

Offenbar müßten Bromionen die oben formulierte Reaktion beeinflussen, denn die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$-\frac{ds}{dt} = K_1 [Ag^{\cdot}] [S_2O_3'']^2 - K_2 [Ag(S_2O_3)_2''']\,.$$

Bei genügend großem Überschuß von S_2O_3'' geht die Gleichung über in:

$$-\frac{ds}{dt} = K \cdot [Ag^{\cdot}] \quad \text{oder da} \quad [Ag^{\cdot}][Br'] = \text{konst}\,,$$

$$\text{bzw. } [Ag^{\cdot}] = \frac{\text{konst}}{[Br']}\,, \text{ so folgt:}$$

$$-\frac{ds}{dt} = \frac{K'}{[Br']}\,.$$

Die Auflösung von AgBr in $Na_2S_2O_3$ sollte also umgekehrt proportional der Konzentration der Bromionen sein. Tabelle 193 (s. SHEPPARD [14, 129] und MEES) zeigt jedoch, daß bei n/10 KBr die Fixiergeschwindigkeit gleich der ohne KBr ist.

Tabelle 193. Fixiergeschwindigkeit ohne KBr und bei Gegenwart von n/10 KBr. — $[Na_2S_2O_3] = 0{,}2$ m. (Ausfixierte Halogensilbermengen in Bruchteilen der Gesamtmenge.)

Fixierzeit	Ausfixierte Halogensilbermenge		Fixierzeit	Ausfixierte Halogensilbermenge	
Minuten	ohne KBr	mit n/10 KBr	Minuten	ohne KBr	mit n/10 KBr
0,5	0	0	5,0	0,24	0,26
1,5	0,04	0,045	6,0	0,31	0,37
2,0	0,04	0,05	7,0	0,44	0,49
3,0	0,09	0,12	8,0	0,59	0,72
4,0	0,14	0,19	9,0	0,75	0,87

Berücksichtigt man, daß die Anfangsbromsilbermengen in beiden Schichten im Verhältnis 1,2 : 1,1 standen, so lassen die Zahlen der Tabelle 193 keinen Einfluß der Bromionen erkennen.

Das Fixieren scheint demnach in seinem Verlauf ähnlich einer heterogenen Reaktion, etwa der Auflösung eines Marmorstückes durch Säuren, zu sein. Für einen solchen Vorgang gilt die Beziehung:

$$+\frac{ds}{dt} = \frac{(c-s)\,\Delta \cdot O}{\delta}\,,$$

worin $\frac{ds}{dt}$ die Auflösungsgeschwindigkeit, c die Anfangskonzentration des Lösungsmittels ($Na_2S_2O_3$), Δ den Diffusionskoeffizienten, O die Oberfläche der aufzulösenden Substanz (Silberhalogenine) und δ den Diffusionsweg des Reagens bedeutet. Ist c gegen s groß, d. h. ist $Na_2S_2O_3$ in genügendem Überschuß vorhanden, so ergibt sich:

$$+\frac{ds}{dt} = \frac{c \cdot \Delta \cdot O}{\delta} = \text{konst}\,,$$

was im Prinzip mit den Kurven der Abb. 238 (S. 235) und Abb. 241 (S. 337) übereinstimmt.

Wird dagegen gerührt bzw. die Schicht während des Fixierens bewegt, so werden die Einflüsse der Diffusion wesentlich vermindert. Wie die Abb. 242 und 243 zeigen, wird unter diesen Bedingungen der Fixierprozeß durch eine Exponentialfunktion charakterisiert. Es konnte gezeigt werden (s. SHEPPARD [14, 149] und MEES), daß der Ansatz

$$-\frac{ds}{dt} = \text{konst} \cdot s$$

oder zwischen t_1 und t_2 integriert:

$$\frac{1}{t_1 - t_2} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2} = \text{konst}$$

den Kurven der Abb. 242 und 243 im wesentlichen entspricht.

Zwischen der Kinetik des Entwicklungsprozesses und der des Fixierprozesses ist nach den vorliegenden Ausführungen ein prinzipieller Unterschied vorhanden: Der Fixierprozeß wird durch nachdiffundierendes Reagens, der Entwicklungsprozeß dagegen wird im

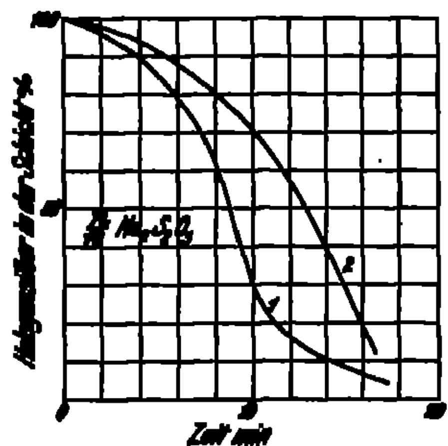


Abb. 242. Verlauf des Fixierprozesses bei Bewegung der Schicht und ohne Bewegung.
Kurve 1: 40 Umdrehungen je Minute.
Kurve 2: ohne Bewegung der Schicht.
$n/10$-$Na_2S_2O_3$.

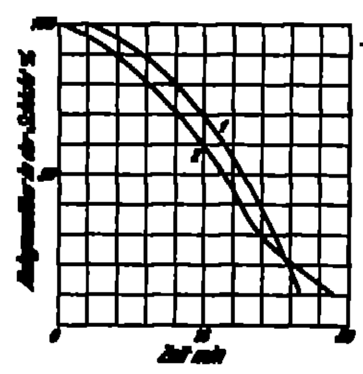


Abb. 243. Verlauf des Fixierprozesses bei Bewegung der Schicht und ohne Bewegung.
Kurve 1: ohne Bewegung der Schicht.
$n/20$-$Na_2S_2O_3$.
Kurve 2: 40 Umdrehungen je Minute.

wesentlichen durch das bei der Quellung der Schicht aufgenommene Reagens in seinem Ablauf geregelt.

100. Die Chemie technischer Fixierbäder[1] (saurer Fixierbäder, Härtefixierbäder, „Schnellfixierbäder"). In der Praxis wird sehr viel das saure „Fixierbad", welches zuerst von Lainer eingeführt wurde, verwendet. In neuerer Zeit werden außerdem noch Gerbungsmittel zum Härten der Schichten den Fixierbädern zugefügt. Die Chemie solcher sauren Härtefixierbäder ist von Sheppard (*11*), Elliott und Sweet in einer größeren Arbeit behandelt worden. Sie geben für die Zusammensetzung und die Funktionen der einzelnen Komponenten der Bäder folgende Übersicht:

Tabelle 104. Allgemeine Zusammensetzung eines sauren Härtefixierbades.

Nr.	Komponente	Formel usw.	Funktion der Komponente
1	Na-Thiosulfat	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Auflösung des Halogensilbers
2	Schweflige Säure (auch organische Säuren)	H_2SO_3	klärt, fördert die Quellung und Fixiergeschwindigkeit, wirkt gegen Fleckenbildung und Färbungen der Schicht, entfärbt die Zwischenschicht lichthoffreier Platten, regelt die Härtewirkung
3	Na-Sulfit	Na_2SO_3 $Na_2S_2O_5$ (Metabisulfit)	puffert das $Na_2S_2O_3$ gegen die Säureeinwirkung
4	Härtemittel Alaun, Chromalaun	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3$	härtet die Gelatine, verhindert Kräuseln und Weichwerden der Schicht
5	Wasser	H_2O	

[1] Über alkalische Fixierbäder für den Auskopierprozeß s. Nr. 117, S. 428.

Der Säuregehalt des Bades ist in Hinblick auf die ständige Alkalieinschleppung durch die mit Entwickler vollgesogenen Schichten nicht zu gering anzusetzen. Um ein bezüglich des Härtemittels vorgeschriebenes p_H einhalten zu können, wird die Säure (Weinsäure, Zitronensäure) durch Zusatz von Natriumsalz der betreffenden Säure gepuffert.

Um den optimalen Härtezusatz zu finden, sind die Kurven der Abb. 244 bis 246 (s. SHEPPARD [*11*, 61], ELLIOTT und SWEET) ermittelt worden. Abb. 244 zeigt die härtende Wirkung von Alaun bei verschiedenen p_H-Werten. Abb. 245 zeigt die härtende Wirkung von Alaun bei Gegenwart einer organischen Säure und bei verschiedenen p_H-Werten. Abb. 246 schließlich gibt die Wirkung vollständiger Fixierbäder bei verschiedenen p_H-Werten wieder.

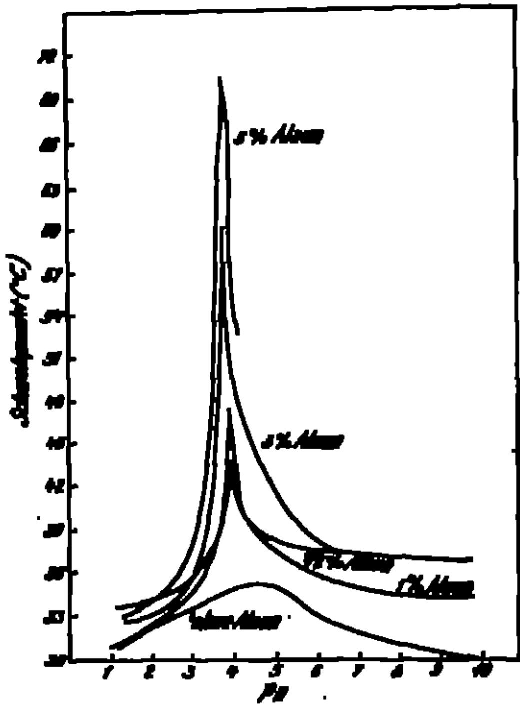


Abb. 244. Härtewirkung von Alaun bei verschiedener Konzentration und verschiedenem p_H. (p_H-Werte mit HCl und NaOH eingestellt.)

Wie ersichtlich, sind, um einerseits möglichst große Härtewirkung und andererseits einen genügend großen Säuregehalt zu haben, Kompromisse zu schließen. Denn die Säure hebt mit steigender Konzentration in steigendem Maße die Wirkung des Härtemittels auf (Abb. 244 und 245).

Ein brauchbares saures Härtefixierbad ist demnach nach folgenden Gesichtspunkten zusammenzustellen:

1. Das Bad muß möglichst lange brauchbar sein. Es muß einen möglichst hohen Gehalt an $Na_2S_2O_3$ besitzen.

2. Das Bad muß möglichst schnell den Fixierprozeß beenden. Das Optimum für die Bedingungen 1 und 2 liegt bei ca. 30% $Na_2S_2O_3$. Bei dieser Konzentration ist der Fixierprozeß nach höchstens 10 Minuten beendet.

3. Das Bad darf keine Ausfällung von Aluminiumhydroxyd zeigen, was infolge von Alkalieinschleppung der mit Entwickler getränkten Schichten eintreten könnte. Das Bad muß daher genügend (organische) Säure enthalten.

4. Da bei Anwesenheit von Säure die härtende Wirkung des Alauns vermindert wird, muß dieser Verlust durch erhöhten Alaunzusatz ausgeglichen werden.

5. Die Wasserstoffionenkonzentration des Bades soll nahe $p_H = 4$ entsprechen, da hier die Härtewirkung des Alauns am größten ist (vgl. Abb. 244).

Da durch die Alkalieinschleppung in das Bad die Säure durch Bildung von Salz mehr und mehr abgesättigt, der p_H-Wert also dauernd vergrößert wird, so soll das Bad in frischem Zustand eine Acidität entsprechend $p_H = 3,5$ besitzen.

Zwei Vorschriften für saure Fixierbäder bzw. saure Härtefixierbäder sind:

1. Saures Fixierbad (s. Edms [18a, 27]):

1000 ccm Wasser | 6 ccm H_2SO_4 konz.
50 g Na_2SO_3 | 200 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$.

2. Saures Härtefixierbad (s. Sheppard [11], Elliot und Sweet):

$Na_2S_2O_3$ . . . . 25 %
$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ . . . . 8 %
$NaHSO_3$ . . . . 30 %
mit $NaCH_3COO$ zu puffern bis $p_H = 3{,}5$—$3{,}7$.

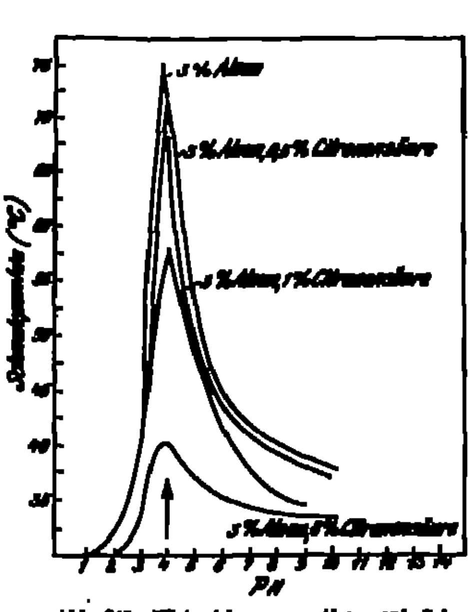


Abb. 242. Härtewirkung von Alaun auf Gelatine bei Gegenwart von Zitronensäure. (p_H-Werte mit HCl und NaOH eingestellt.)

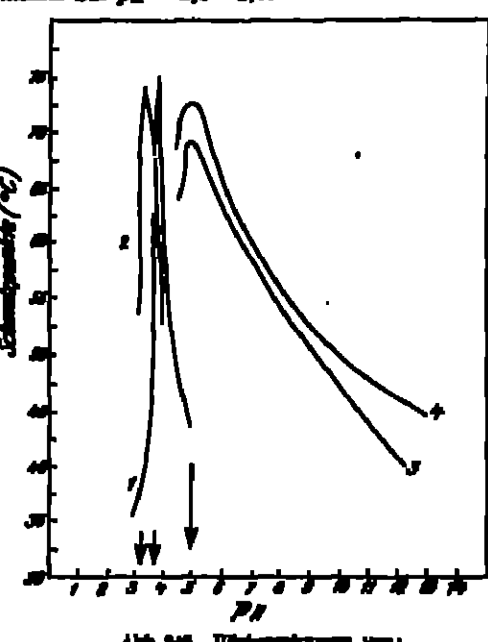


Abb. 243. Härtungskurven von:
1 = 3% Alaun, 0,5% Zitronensäure, 1% Na_2SO_3;
2 = 3% Alaun, 0,5% Zitronensäure, 3% Na_2SO_3;
3 = 3% Alaun, 0,5% Zitronensäure, 1% Na_2SO_3; 25% $Na_2S_2O_3$;
4 = 3% Alaun, 0,5% Zitronensäure, 3% Na_2SO_3; 25% Na_2SO_3;
(p_H-Werte mit HCl und NaOH eingestellt.)

In der Praxis werden schließlich noch „Schnellfixierbäder" angewandt. Diese enthalten neben dem $Na_2S_2O_3$ noch NH_4Cl, so daß sich in der Lösung $(NH_4)_2S_2O_3$ bildet. Das Ammoniumthiosulfat fixiert schneller als das Natriumsalz und läßt sich auch leichter aus der Schicht auswaschen.

Jedoch beobachteten Lumière (20) und Seyewetz, daß die beschleunigende Wirkung des NH_4Cl-Zusatzes nicht allgemein auftritt. Sie machten folgende Feststellungen:

1. NH_4Cl beschleunigt den Fixierprozeß nur bei jodsilberhaltigen Emulsionen, und zwar wächst der Effekt mit steigendem Gehalt der Emulsionen an AgJ.

2. Der Effekt ist unabhängig von der Korngröße der Emulsion.

3. In den meisten Fällen verlängert der NH_4Cl-Zusatz die Fixierzeit, wenn die Konzentration des $Na_2S_2O_3$ ca. 40% erreicht. In fast allen Fällen ist die Fixiergeschwindigkeit von 40proz. $Na_2S_2O_3$-Lösung gleich der einer Lösung von 15% $Na_2S_2O_3$ + 10% NH_4Cl.

Vorschrift für Schnellfixierbad (s. Büchner [1]):

1000 ccm H_2O | 75 g NH_4Cl
115 g $Na_2S_2O_3$ sicc. | 10 g $K_2S_2O_5$ (Metabisulfit).

E. Verstärken und Abschwächen.

Fertige Negative, die infolge falscher Belichtung oder ungünstiger Entwicklung zu viel oder zu wenig Kontraste haben oder auch durch zu große allgemeine Dichte eine unbequem lange Kopierzeit benötigen, können abgeschwächt bzw. verstärkt werden.

101. Verstärken. Durch das Verstärken soll eine Erhöhung der Kontraste im Negativ herbeigeführt werden. Dementsprechend muß der Verstärker die großen Dichten im Negativ stärker erhöhen als die kleinen Dichten. Er darf nicht alle Dichten im Negativ gleichmäßig verstärken.

Die Erhöhung der Dichten im Negativ kann durch zwei Vorgänge vollzogen werden:

1. durch Anlagerung von Metallen oder Metallverbindungen an das Silber des Negativs (z. B. bei dem Silberverstärker);

2. durch Anfärbung bzw. Beeinflussung des Verteilungszustandes der deckenden Niederschläge im Negativ, so daß die Niederschläge für die Kopierschicht weniger aktives Licht durchlassen (Uranverstärker).

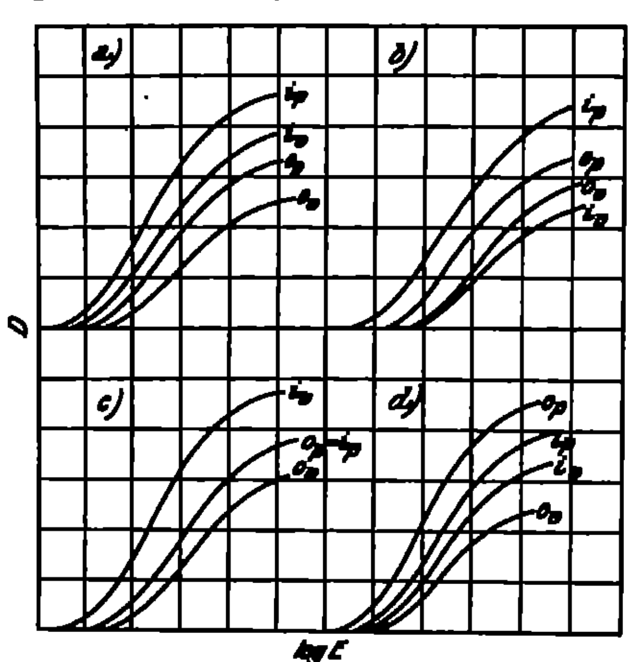


Abb. 247. Schematische Darstellung der prinzipiellen Wirkungsweisen verschiedener Verstärker:
o_v = Originalkurve mit „visuellen" Dichten.
o_p = Originalkurve mit „photographischen" Dichten.
i_v = verstärkte Kurve mit „visuellen" Dichten.
i_p = verstärkte Kurve mit „photographischen" Dichten.

Beide Faktoren können sich überlagern. Während die Erhöhung der Dichten durch Anlagerung von anderen deckenden Massen optisch-photometrisch erkennbar und meßbar ist, wird die Erhöhung der Dichten durch Anfärbung am besten auf photographischem Wege gemessen[1]. Speziell das Auge nimmt in diesem Fall die Kontraste nicht in den für die photographische Kopierschicht gültigen Verhältnissen wahr. Bei einem verstärkten Negativ ist daher zwischen den „visuellen" und den „photographischen" Dichten zu unterscheiden. Den Ausschlag für die Kopierfähigkeit geben die „photographischen" Dichten.

Die prinzipielle Wirkungsweise der gebräuchlichsten Verstärker ist von Nietz (*8*) und K. Huse sensitometrisch untersucht worden. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Autoren zusammenfassend wiedergegeben.

In den Abb. 247a—d sind die Wirkungsweisen der in der Praxis vorkommenden Verstärker im Prinzip dargestellt. Es bedeutet

o_v die Schwärzungskurve eines nicht verstärkten Sensitometerstreifens mit „visuellen" Dichten,

[1] Vgl. Fußnote S. 344.

0_p die Schwärzungskurve eines nicht verstärkten Sensitometerstreifens mit den „photographischen" Dichten,

i_v die Schwärzungskurve des zu dem 0-Streifen gehörigen verstärkten Sensitometerstreifens mit den visuellen Dichten,

i_p die Schwärzungskurve des zu dem 0-Streifen gehörigen Sensitometerstreifens mit den photographischen Dichten.

Abb. 247a illustriert den Fall, wo die Verstärkung sowohl eine visuelle als auch photographische Verstärkung der Dichten bewirkt. Bei dem ursprünglichen Negativ sind ebenfalls die visuellen und photographischen Dichten verschieden, wie es in vielen Fällen zu bemerken ist. Eine derartige Wirkungsweise zeigen die folgenden Verstärker:

Kupfer-Zinn-Verstärker nach DESALME (8)
HgJ_2-Verstärker mit SCHLIPPEschem Salz
HgJ_2 + alkalischer Entwickler
Uranverstärker.

Für einen Spezialfall dieser Klasse ist

$$i_p = i_v,$$

d. h. der Verstärker gibt neutrale, nicht gefärbte Niederschläge. Dieses Verhalten zeigen $HgBr_2$ mit Amidol und $K_2Cr_2O_7$ mit Amidol bei einem Originalnegativ mit neutralen Niederschlägen, so daß gilt: $i_p = i_v$ und $0_p = 0_v$. Hierhin gehören weiter die meisten der gebräuchlichen Verstärker:

$HgCl_2 + NH_3$ oder Na_2SO_3 oder Eisenoxalat;
Silberverstärker nach MONCKHOVEN;
$HgJ_2 + NH_3$.

Abb. 247b veranschaulicht den Fall, wenn durch die Verstärkung zwar ein Rückgang der visuellen Dichten, jedoch eine beträchtliche Erhöhung der photographischen Dichten eintritt, so daß diese größer werden als die ursprünglichen photographischen Dichten. Ein Beispiel für diese Verstärkungsart ist die Verstärkung durch Umwandlung des Ag-Niederschlages des Originalnegativs in Ag_2S. Die visuelle Deckkraft der Niederschläge wird hierbei geringer, doch wird die photographische Dichte infolge der braunen Färbung des Ag_2S wesentlich erhöht.

In Abb. 247c gibt die Verstärkung neutral-graue Niederschläge, während das entwickelte Silber des Originalnegativs vornehmlich farbiges Licht durchläßt. In solchen Fällen tritt kaum eine Verstärkung, d. h. eine Erhöhung der photographischen Dichten, ein, wenn auch eine Erhöhung der visuellen Dichten zu bemerken ist. Derartige Verhältnisse treten verhältnismäßig selten ein, z. B. wenn das Negativ mit Pyrogallolentwickler, der nur geringen Sulfitgehalt hat, entwickelt ist und mit $K_2Cr_2O_7$ + Amidol verstärkt wird. Pyrogallol mit wenig Sulfit ergibt stark braun getönte Ag-Niederschläge. Der Chrom-Amidol-Verstärker vernichtet diese Tönung vollkommen, so daß nach der Verstärkung die Niederschläge im Negativ neutral-grauen Ton in der Durchsicht haben.

Im vierten Fall schließlich (Abb. 247d) tritt eine Erhöhung der visuellen Dichten und eine Verminderung der photographischen Dichten ein. Der wirkliche Endeffekt ist also keine Verstärkung, sondern eine Abschwächung. Die Vorbedingungen hierzu sind ähnlich denen des Falles in Abb. 247c. Während jedoch dort der Verlust an effektiver Dichte infolge Bildung des neutral-grauen Niederschlags durch Vermehrung der visuellen Dichte ausgeglichen wurde, reicht hier die Zunahme der visuellen Dichte hierzu nicht aus. In der Praxis ergaben sich derartige Verhältnisse bei Verstärkung eines mit Pyrogallol (wenig Na_2SO_3) entwickelten Negativs mit $KMnO_4$ — Hydrochinon-NaOH-Entwickler.

Auch hier wird das anfangs braun entwickelte Silber in eine kompaktere Masse mit neutral-grauem Ton in der Durchsicht übergeführt, wobei nur eine geringe Massenzunahme bzw. visuelle Dichtenzunahme eintritt.

Die photographischen[1] und visuellen Dichten unterscheiden sich durch den „Farbkoeffizienten". Der „Farbkoeffizient" kann definiert werden als der Faktor, mit dem die „visuelle" Dichte der verstärkten Schicht multipliziert werden muß, um die „photographische" Dichte zu erhalten. Ist die spektrale Durchlässigkeit der verstärkten Dichten für alle Dichten konstant, was mit großer Annäherung für alle Fälle angenommen werden kann, so ist ein Maß für den Farbkoeffizienten des Verstärkers das Verhältnis:

$$\frac{\gamma_{\text{phot.}}}{\gamma_{\text{vis.}}} = \text{Farbkoeffizient},$$

wobei $\gamma_{\text{phot.}}$ der γ-Wert der Schwärzungskurve des verstärkten Sensitometerstreifens mit den photographischen Dichten, und

$\gamma_{\text{vis.}}$ der γ-Wert der Schwärzungskurve des verstärkten Sensitometerstreifens mit den „visuellen" Dichten ist.

Die Kontrastzunahme eines verstärkten Sensitometerstreifens bzw. die Kontrastvermehrung, die ein Verstärker erzeugt, ist definiert durch:

$$\frac{\gamma_{\text{phot.}} \text{ der verstärkten Schicht}}{\gamma_{\text{phot.}} \text{ der Originalschicht}} = \text{Wirkungsgrad eines Verstärkers.}$$

In den folgenden Abb. 248 und 249 sind zunächst die Wirkungen verschiedener Verstärker durch Vergleich der „visuellen" Schwärzungskurven (Abb. 248) und der „photographischen" Schwärzungskurven (Abb. 249) der verstärkten Sensitometerstreifen mit der Schwärzungskurve des zugehörigen Originalstreifens dargestellt.

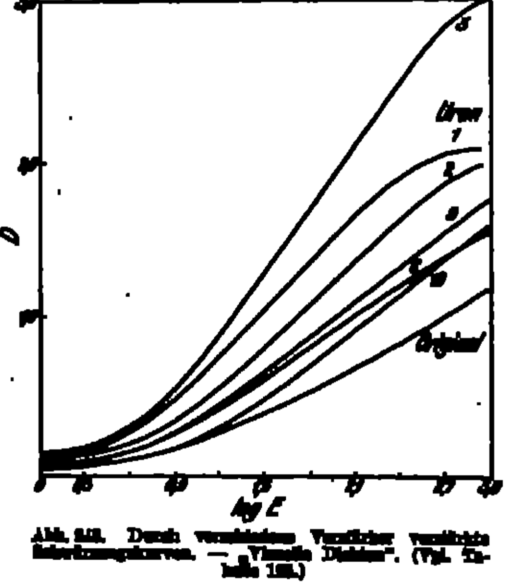


Abb. 248. Durch verschiedene Verstärker verstärkte Schwärzungskurven. — „Visuelle Dichten". (Vgl. Tabelle 195.)

In Tabelle 195 sind die Farbkoeffizienten, Wirkungsgrade usw. verschiedener Verstärker zusammengestellt. Es ist hervorzuheben, daß diese Zahlen nur relativen und nicht allgemeingültigen Wert haben. Sie gelten nur für die hier vorliegenden Versuchsbedingungen, im besonderen also für die zu den Versuchen verwandte Emulsion (Serum 28) und für die angewandten Entwicklungsbedingungen.

Die Verstärker sind in Tabelle 195 in der Reihenfolge ihrer effektiven Wirksamkeit $\left(\frac{\gamma_p}{\gamma_{o_p}}\right)$ angeführt. Wie ersichtlich, ist der Uranverstärker bei weitem der wirksamste, während der viel angewandte Sublimatverstärker (9) — wenigstens unter den vorliegenden Versuchsbedingungen — relativ ungünstig arbeitet. Der Sublimatverstärker kräftigt nahezu alle Dichten in gleichem Maße, so daß nur

[1] Über Bestimmungsmethoden der „photographischen" Dichte vgl. JONES (20) und WILSEY.

Tabelle 195. Wirkungsweise einiger Verstärker, gemessen an der Veränderung des γ-Wertes der Schwärzungskurve.
(γ_v die γ-Werte der verstärkten Kurven; γ_o die γ-Werte der Originalkurven).

Verstärker		Farbkoeffizient	γ-Werte der Schwärzungskurven mit „photogr." Dichten		γ-Werte der Schwärzungskurven mit „visuellen" Dichten	
Bleichlösung	Schwärzungslösung		$\frac{\gamma_{v_p}}{\gamma_{o_p}}$	γ_{v_p}	$\frac{\gamma_{v_v}}{\gamma_{o_v}}$	γ_{v_v}
1. Uranverstärker		2,52	2,5	2,4	1,9	1,0
2. HgJ_2	SCHLIPPEsches Salz	1,9	2,5	1,7	1,8	0,93
3. Bleiferricyanid (vgl. DEBENHAM [1])	Na_2S	1,2	2,3	1,5	2,5	1,3
4. $KMnO_4$ + HCl	Na-Stannit	1,4	2,1	0,9	—	—
5. $CuCl_2$ (vgl. DESALME [1])	Na-Stannit	1,0	1,0	0,54	—	—
6. $K_2Cr_2O_7$ + HCl (vgl. W. PIPER [1])	Amidol	1,0	1,45	0,44	1,2	0,65
7. $K_3[Fe(CN)_6]$ + KBr	Na_2S	1,6	1,39	0,48	—	—
8. HgJ_2	p-Aminophenol	1,4	1,33	0,84	—	—
9. $HgCl_2$	NH_3	1,1	1,15	0,78	1,4	0,75
10. $HgBr_2$	Amidol	1,0	1,15	0,78	1,5	0,78

eine geringe γ-Änderung eintritt. In manchen Fällen ist allerdings auch eine solche Wirkung erwünscht. In der Mehrzahl der Fälle jedoch wird eine Vermehrung des Kontrastes im Negativ erzielt werden sollen, wofür der Uranverstärker am geeignetsten sein dürfte.

Eine Vorschrift für den Uranverstärker ist:

50 ccm $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 : 100 (Rotes Blutlaugensalz)
50 ccm Urannitrat 1 : 100
2—5 ccm Eisessig.

Bei dem Verstärken mit Uran ist darauf zu achten, daß die zu verstärkenden Negative sorgfältig fixiert und gewässert sind. Zuviel Eisessig greift leicht die Gelatine der Schichten an. Die verstärkten Negative nehmen eine rotbraune Färbung an (vgl. den hohen Farbkoeffizienten des Uranverstärkers in Tabelle 195). Nach dem Verstärken wird gewässert, bis das Wasser nicht mehr streifig von der Schicht abläuft. Durch zu langes Wässern wird wieder abgeschwächt.

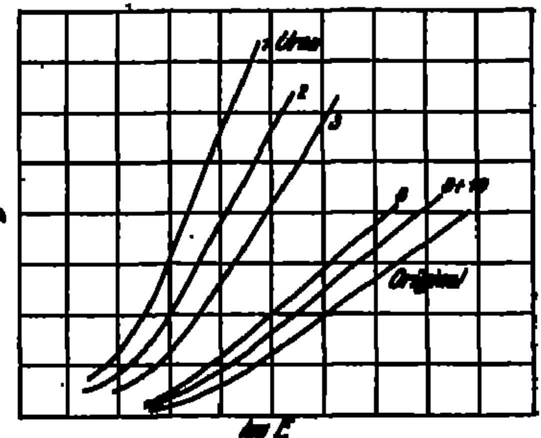


Abb. 248. Durch verschiedene Verstärker veränderte Schwärzungskurven. — „Photographische" Dichten. (Vgl. Tab. 195.)

Der Sublimatverstärker besteht, wie eine große Gruppe von Verstärkern (vgl. Tab. 195), aus einer Bleichlösung, welche das Silber der entwickelten Schicht in eine hellgefärbte Silberverbindung überführt, und aus einer Schwärzungslösung, welche den ausgebleichten Niederschlag wieder in schwarzes Metall oder in eine schwarze Verbindung überführt.

Der Ausbleichvorgang bei der Verstärkung mit Sublimat kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$2Ag + 2HgCl_2 = 2AgCl + Hg_2Cl_2.$$

Das Silber des Negativs wird also zunächst zu Chlorsilber ausgebleicht, und weiterhin wird weißes Kalomel angelagert, wodurch die eigentliche Verstärkung bzw. Vermehrung des Niederschlages in der Schicht erzielt wird. Da jedoch die weißen Verbindungen AgCl und Hg_2Cl_2 nur geringe Deckkraft besitzen, werden sie entweder durch Reduktionsmittel (Entwickler) in schwarzes Metall oder durch Ammoniak in eine schwarze Merkuriammoniakverbindung übergeführt. An Stelle von Ammoniak kann auch Natriumsulfit treten, welches ebenfalls das Hg_2Cl_2 + AgCl in einen schwarzen Niederschlag überführt.

Eine Vorschrift für den primären Verstärker (Ausbleichlösung) ist:

2 g $HgCl_2$
2 g KBr
100 ccm H_2O.

In dieser Lösung verbleibt das Negativ, bis es vollkommen weiß geworden ist. Nach kurzem Abspülen in Wasser kann geschwärzt werden in:

1. einer Lösung von 15 % Na_2SO_3 oder
2. einer Lösung von 5 % NH_4OH oder
3. einer Entwicklerlösung (Hydrochinon, Metol, Amidol).

Es kann auch mit Quecksilberchlorid in einem Prozeß verstärkt (ausgebleicht und geschwärzt) werden, wenn man in Gegenwart von Rhodankalium arbeitet. Dies ist das Prinzip des Verstärkers, welchen die I.-G.-Farben A.-G. Werk Agfa, Berlin SO 36, in den Handel bringt. Eine Vorschrift für diese Arbeitsweise ist:

10 g $HgCl_2$
8 g KCNS oder 6 g NH_4CNS
100 ccm Wasser (dest.).
Zum Gebrauch 1:10 mit Wasser verdünnen.

In prinzipiell ähnlicher Weise, wie vorstehend für den Quecksilberverstärker geschildert ist, dürften auch die übrigen der vielen vorgeschlagenen[1] Verstärker, die mit Bleichlösung und Schwärzungslösung arbeiten, wirken.

102. Abschwächen. Ähnlich wie bei den Verstärkern lassen sich auch bei den Abschwächern entsprechend ihrer prinzipiell verschiedenen Wirkungsweise verschiedene Gruppen unterscheiden. Nach LUTHER (5) werden die Abschwächer in drei Arten eingeteilt, und zwar in:

1. Subtraktive Abschwächer. — Es werden die kleinen Dichten im Negativ prozentisch stärker angegriffen als die großen, so daß kaum eine Veränderung der Gradation des Negativs eintritt.

2. Proportionale Abschwächer. — Es werden alle Dichten im Negativ prozentisch gleichmäßig vermindert.

3. Superproportionale Abschwächer. — Die geringen Dichten im Negativ werden prozentisch schwächer als die hohen angegriffen.

Die sensitometrischen Untersuchungen von STENGER (5a) und HELLER haben Daten für typische Beispiele dieser drei Gruppen ergeben, die in Tabelle 196 zusammenfassend wiedergegeben sind. Die Wiedergabe bzw. die Kennzeichnung der Wirkungsweise der einzelnen Abschwächer ist in Tabelle 196 durch Angabe der prozentischen Verminderung der Dichten von Sensitometerstreifen geschehen.

---

[1] Vgl. z. B.: EDER (7, 8); WILSON ([1, 2] Theorie und Praxis der Verstärkung); TRAPP ([1] Verstärkung ohne Metallsalze); BURCHETT (1, 2); BAKER (5); C. W. PIPER ([1] Chrom-Verstärker; [2]; [3] Quecksilber-Verstärker); SMITH ([1] Silberverstärker); LUMIÈRE und SEYEWETZ (11, 15); WELLINGTON ([1] Silberverstärker); CALLIER (5); DEBALLE (1); CUNNINGHAM (1); WENTZEL (6, 277—285). (Chronologische Reihenfolge.)

Tabelle 196. Wirkungsweise verschiedener Abschwächer.

Abschwächer	Zusammensetzung der Abschwächer-lösung	Dauer der Einwirkung	Prozentuale Abnahme der Original-Schwärzungen									Kennzeichen des Abschwächers
			0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,75	2,0	2,5	
1. $(NH_4)_2S_2O_8$	5 % Aqua dest.	1 Min.	40	40	42	35	34	30	29	28	26	Subtraktive Abschwächer
2. Chinon	0,5 % ; 1,5 ccm H_2SO_4 konz. je 100 ccm Lösung	3 Min.	40	40	32	30	30	22	22	21	21	
3. $K_3[Fe(CN)_6]$	5 % $Na_2S_2O_3$ + 0,1 % $K_3[Fe(CN)_6]$	5 Min.	51	43	34	29	25	22	21	20	18	
4. Fixierbad, sauer	25 % $Na_2S_2O_3$ (saures Bad)	9 Std.	40	28	25	21	20	20	18	18	20	
5. $(NH_4)_2S_2O_8$	2 % Aqua dest.	5 Min.	34	36	37	37	37	35	34	33	32	Proportionale Abschwächer
6. Fixierbad, neutral	2,5 % $Na_2S_2O_3$	24 Std.	36	40	41	40	38	38	36	37	37	
7. $(NH_4)_2S_2O_8$	2 % in Cl'-haltigem Wasser	2,5 Min.	16	6	9	23	35	43	46	46	49	Superproportionale Abschwächer
8. Fixierbad, neutral	25 % $Na_2S_2O_3$	24 Std.	16	28	37	43	47	50	52	54	56	
9. Fixierbad, sauer	25 % $Na_2S_2O_3$	6 Std.	10	6	9	6	9	12	14	16	20	

In Abb. 250 sind die Ergebnisse der Tabelle 196 graphisch dargestellt, und zwar in der Weise, daß die einzelnen Kurven — Ordinaten: Prozent Abschwächung, Abszissen: Dichten — parallel zueinander verschoben sind, bis sie genügend eng aneinander gerückt erscheinen, um einen bequemen Vergleich zu gestatten.

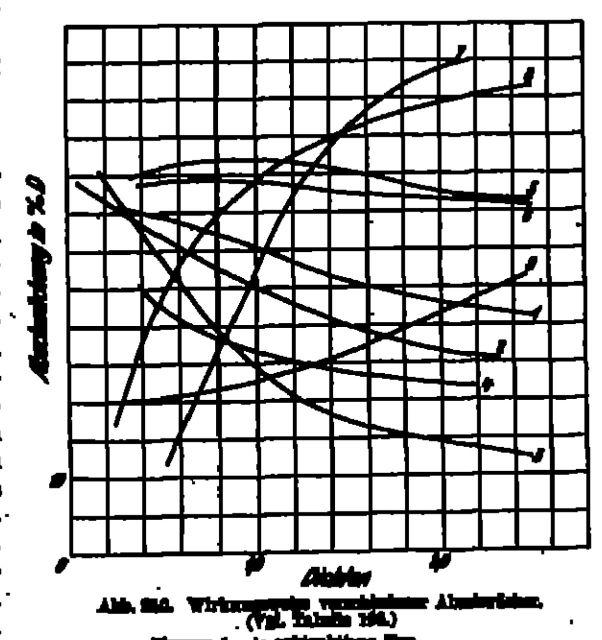


Abb. 250. Wirkungsweise verschiedener Abschwächer. (Vgl. Tabelle 196.)
Kurven 1—4: subtraktiver Typ.
Kurven 5—6: proportionaler Typ.
Kurven 7—9: superproportionaler Typ.

Wie die Ergebnisse der Tabelle 196 bzw. Abb. 250 zeigen, ist es möglich, allen Anforderungen der Praxis gerecht zu werden, indem sowohl eine gleichmäßige Abschwächung aller Dichten im Negativ als auch eine stärkere oder schwächere Abschwächung der geringen Dichten im Vergleich zu den Lichtern durch geeignete Wahl des Abschwächers erzielt werden kann. Bei gleichmäßiger Abschwächung aller Dichten (parallele Verschiebung der S-Kurven; abnehmenden Prozentzahlen in Tabelle 196) bleibt die Gradation des Negativs erhalten (subtraktive Abschwächung). In diesem Fall wird praktisch also nur die Kopierzeit verkürzt. In den beiden anderen Fällen dagegen wird die Gradation des Bildes beeinflußt, und zwar wird sie in jedem Fall flacher.

Die **praktische Bedeutung** der drei prinzipiellen Abschwächerwirkungen liegt also in der verschiedenen Beeinflussung des γ-Wertes bzw. der Gradation des Bildes. Es wäre daher richtiger und instruktiver, in Zukunft die Abschwächerwirkung analog zu der Verstärkerwirkung durch das Verhältnis

$$\frac{\gamma_{\text{abgeschw.}}}{\gamma_{\text{original.}}}$$

zu charakterisieren und die Darstellungsweisen der Tabelle 196 bzw. Abb. 250 zu verlassen.

Die interessantesten bzw. praktisch bedeutendsten Abschwächer sind ohne Zweifel der Persulfatabschwächer und der FARMERsche (Blutlaugensalz-) Abschwächer[1].

Der meist gebrauchte Abschwächer ist der FARMERsche Abschwächer. Eine Vorschrift ist:

5—10 ccm $K_3[Fe(CN)_6]$ 10proz.
100 ccm $Na_2S_2O_3$ 1,5proz.

Je mehr Kaliumferricyanid zugesetzt wird, desto energischer und schneller wirkt die Lösung.

Der chemische Vorgang bei dieser Abschwächung besteht in einer teilweisen Umwandlung des entwickelten Silbers in Ferrocyansilber und Herauslösen dieser Verbindung durch das Thiosulfat.

Wie aus Tabelle 196 bzw. Abb. 250 ersichtlich ist, wirkt der FARMERsche Abschwächer subtraktiv, d. h. er verschiebt die Schwärzungskurve ziemlich parallel, verändert also kaum die Gradation des Negativs.

Das **Ammoniumpersulfat** kann — wie die Tabelle 196 zeigt — je nach der Anwendungsweise sowohl subtraktiv als auch proportional bzw. superproportional wirken. Die chemischen Reaktionen bei der Abschwächung mit Ammoniumpersulfat sind, wie sich aus diesem Verhalten erwarten läßt, verwickelt. Umfangreiche Untersuchungen über diese Vorgänge sind von STENGER (*3, 4, 5*) und HELLER ausgeführt worden. Aus ihren Beobachtungen konnten diese Autoren eine ziemlich abgerundete Theorie für die Wirkungsweise des Ammoniumpersulfatabschwächers ableiten.

Zunächst wiesen STENGER und HELLER die Bedeutung der Anwesenheit von Cl- bzw. Halogenionen im Abschwächerbad für den Charakter der Abschwächung nach. In Abb. 251 sind Schwärzungskurven von Sensitometerstreifen, die mit $(NH_4)_2S_2O_8$ bei verschiedenen Cl'-Konzentrationen abgeschwächt wurden, dargestellt.

Die Abschwächungskurven zeigen sämtlich einen Knick, dessen Lage von der Cl'-Konzentration des Abschwächerbades abhängt, und zwar liegt der Knick um so höher, je größer die Cl'-Konzentration ist. Bei Verwendung von destilliertem Wasser zum Ansetzen des Bades tritt dieser Knick nicht auf (Kurve für destilliertes Wasser in Abb. 251). Durch die Gegenwart der Halogenionen bei der Abschwächung wird also der Charakter der Abschwächung von subtraktiv nach proportional bzw. superproportional verschoben.

Die wirksamen Cl'-Konzentrationen sind so klein, daß bereits der übliche Chloridgehalt des Leitungswassers, wenn solches zum Ansetzen des Abschwächerbades verwendet wurde, großen Einfluß auf den Charakter der Abschwächung haben kann.

---

[1] Angaben über eine große Zahl weiterer Abschwächer s. unter F. WENTZEL (*2*, 285—295). — Über sensitometrische Untersuchungen der Abschwächung von Entwicklungspapieren s. unter K. HUSE (*5*) und A. H. NIETZ.

Weiterhin sind für die Wirkungsweisen des Persulfatabschwächers die Beobachtungen von Stenger und Heller über das Verhalten von $(NH_4)_2S_2O_8$ gegenüber kolloiden Silberlösungen in Gelatineschichten von Bedeutung.

Um zu untersuchen, wie weit der Verteilungszustand des Silbers in den Schichten einen Einfluß auf den Charakter der Abschwächung haben kann, wurde nach der Dextrinreduktionsmethode von Carey Lea eine Silberkolloidlösung hergestellt und in eine Gelatinelösung eingetragen. Das so erhaltene Silbergel wurde auf Platten gegossen, so daß untersucht werden konnten:

1. Schichten mit verschiedener Ag-Konzentration und gleicher Dicke;
2. Schichten mit gleicher Ag-Konzentration und verschiedener Dicke.

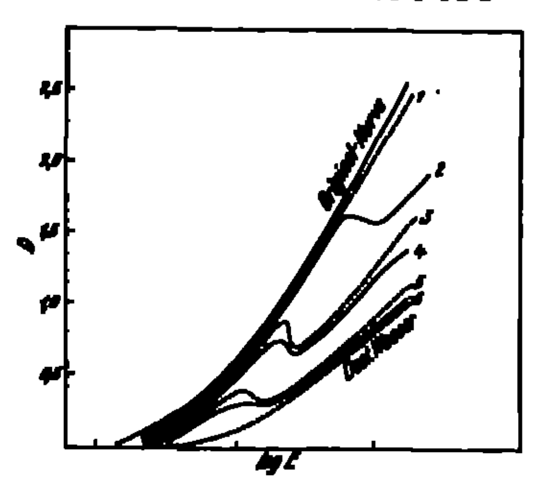


Abb. [illegible]. Wirkungsweise des Ammoniumpersulfatabschwächers unter verschiedenen Bedingungen. NaCl-Gehalt der Abschwächerlösung:
Kurve 1: 0,03 % NaCl — Kurve 4: 0,015 % NaCl
Kurve 2: [illegible] % NaCl — Kurve 5: [illegible] % NaCl
Kurve 3: [illegible] % NaCl — Kurve 6: 0,0075 % NaCl.

Die erhaltenen Schichten waren hellgelb bis dunkelbraun gefärbt. Es wurden die zur völligen Entfärbung der Platten in den Persulfatlösungen notwendigen Zeiten gemessen. Die Ergebnisse mit den Versuchsbedingungen sind in Tabelle 197 zusammengestellt.

Tabelle 197. Einwirkung von Persulfat auf kolloidales Silber in Gelatineschichten bei verschiedenen Versuchsbedingungen.

Abschwächer-Zusammensetzung	Entfärbungszeiten in Sekunden			
	1 ccm 5 proz. Ag-Kolloidlösung in 100 ccm 10 proz. Gelatinelösung	10 ccm 5 proz. Ag-Kolloidlösung in 100 ccm 10 proz. Gelatinelösung	20 ccm 5 proz. Ag-Kolloidlösung in 100 ccm 10 proz. Gelatinelösung	100 ccm Ag-Kolloidlösung in 100 ccm 10 proz. Gelatinelösung
$(NH_4)_2S_2O_8$, 2 % in dest. Wasser + 0,5 bis 5 ccm $AgNO_3$-Lösung 1 % . .	120	210	255	540
$(NH_4)_2S_2O_8$, 2 % in dest. Wasser	225	210	255	540
$(NH_4)_2S_2O_8$, 2 % in dest. Wasser + NaCl-Lösung	420	960	mehr als $^1/_2$ Std.	mehr als 1 Std.

Auf eine Platte 6 × 9 qcm wurden 2 ccm Silberkolloidlösung gegossen.

Aus den Daten der Tabelle 197 ergibt sich also, daß die Geschwindigkeit der Abschwächung abhängig ist von der Konzentration des Silbers und der Schicht. Offenbar steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Ag-Konzentration schnell an, so daß z. B. die zwanzigfache Ag-Menge der dritten Spalte in Tabelle 197 in fast der gleichen Zeit wie die Ag-Menge der ersten Spalte und zweiten Reihe gelöst wird.

Weiterhin beschleunigt ein Zusatz von Ag-Ionen (Tabelle 197, Reihe 1) die Reaktionsgeschwindigkeit. Oberhalb eines relativ geringen Ag-Zusatzes ist die Beschleunigung der Abschwächung unabhängig von der Menge der zugesetzten Ag-Ionen.

Halogenionen verzögern auch hier wie bei den entwickelten Schichten (Abb. 250) die Reaktionsgeschwindigkeit.

Aus allen diesen und auch noch weiteren, hier nicht angeführten Befunden ergibt sich für die Wirkungsweise des Ammoniumpersulfatabschwächers folgende Vorstellung:

Die Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf entwickelte Negativschichten ist kein einheitlicher Prozeß. Es findet vielmehr zunächst eine langsam verlaufende Reaktion statt, deren Reaktionsprodukte eine sehr viel schnellere sekundäre Reaktion auslösen. Die primäre Reaktion, offenbar die Einwirkung des $(NH_4)_2S_2O_8$ auf das Silber der Schicht, verläuft sehr langsam. Die dabei entstehenden Silberionen rufen eine intensive Auflösung des Silbers hervor. SHEPPARD (1) hat das Reaktionsschema folgendermaßen formuliert:

$$2Ag + (NH_4)_2S_2O_8 = Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

(primäre, langsam verlaufende Reaktion),

$$Ag_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 = Ag_2S_2O_8 + (NH_4)_2SO_4$$

$$2Ag + Ag_2S_2O_8 \quad = 2Ag_2SO_4$$

(sekundäre, schnell verlaufende Reaktionen).

Nach dieser Vorstellung muß ein Zusatz von Silberionen die Abschwächung beschleunigen, eine Entziehung von Silberionen hemmen. Beide Effekte treten tatsächlich, wie oben gezeigt wurde, in der Praxis ein. Eine Entziehung von Silberionen wird durch die Bildung von unlöslichem Halogensilber bei Gegenwart von Halogenionen bei der Abschwächung herbeigeführt.

Ist weiter die Anzahl der vorhandenen Halogenionen in dem Abschwächerbad hinreichend groß, um an allen Stellen der Schicht die entstehenden Silberionen sofort der Lösung zu entziehen, so bleibt die Abschwächung an allen Stellen bzw. Schwärzungen nur sehr gering. Ist dagegen die Halogenionenkonzentration im Bad klein, so genügt sie zwar, um an den geringen Dichten die entstehenden wenigen Ag-Ionen zu binden. An den dichten Stellen, wo infolge der hohen Ag-Konzentrationen die primäre Reaktionsgeschwindigkeit des $(NH_4)_2S_2O_8$ mit dem Silber größer ist und also mehr Ag-Ionen entstehen, können die Silberionen nicht mehr mittels der vorhandenen Halogenionen durch Halogensilberbildung aus dem System entfernt werden, so daß die Sekundärreaktionen eintreten. Der Knick in den Kurven der Abb. 251 erklärt sich somit als Übergangsgebiet, wo die Schutzwirkung der Halogenionen aufhört und die Sekundärreaktionen eintreten. Die Verlagerung des Knicks mit zunehmender Halogenionenkonzentration nach höheren Dichten, wie auch eine Verlagerung bei größerer Intensität der primären Einwirkung, d. h. mit zunehmender Persulfatkonzentration oder auch Acidität des Bades nach kleineren Dichten ist hiernach einleuchtend.

Für den Charakter der Abschwächung ergibt sich nach dieser Vorstellung in Übereinstimmung mit den Tatsachen (Tabelle 196), daß

1. bei Abwesenheit von Halogenionen, also in destilliertem Wasser, Ammoniumpersulfat als proportionaler Abschwächer wirkt;

2. bei Anwesenheit geringer Mengen von Halogenionen Ammoniumpersulfat superproportional abschwächt;

3. bei kurzer Einwirkungsdauer und hoher $(NH_4)_2S_2O_8$-Konzentration auch eine subtraktive, d. h. also bei allen Dichten gleichmäßige Abschwächung eintreten kann (parallele Verschiebung der *S*-Kurve).

LÜPPO-CRAMER (7) erklärte die Verschiedenartigkeit der Wirkungsweise des $(NH_4)_2S_2O_8$ durch den verschiedenen Verteilungszustand des entwickelten Silbers bei großen und kleinen Schwärzungen. Daß diese Einflüsse jedoch von untergeordneter Bedeutung sind, zeigen die obenerwähnten Versuche mit gleich-

dispersem Ag bei verschiedenen Konzentrationen (Tabelle 197). Auch hier traten die charakteristischen Erscheinungen der Persulfatwirkung auf.

Die Wirkungsweise des **Ferriammoniumsulfatabschwächers**, eines proportional wirkenden Abschwächers, hat KRAUSE (*1*) eingehend untersucht.

III. Die Grundlagen der Positivprozesse.

Allgemeines. (Überblick.) Das in der Kamera von einem Objekt aufgenommene Bild gibt das Objekt bezüglich der Helligkeitsabstufung im negativen Sinne wieder: Die **Helligkeiten** im Objekt entsprechen **Schwärzungen** auf der Aufnahmeschicht. Die Theorie der Entstehung der Negative ist im zweiten Kapitel dieses Bandes behandelt.

Nach Fertigstellung des Negativs ist von diesem ein positives Bild herzustellen. Dies geschieht im allgemeinen, sofern keine Vergrößerungen des negativen Bildes gewünscht werden, indem man durch Kontaktdruck die negative Tonskala auf eine lichtempfindliche Schicht, das Positivmaterial, kopiert.

Entsprechend den praktischen Anforderungen unterscheiden sich die Negativschichten von den Positivschichten in folgenden allgemeinen Punkten:

1. Negativschichten.

a) Um möglichst kurze Belichtungszeiten bei der Aufnahme des Objekts in der Kamera anwenden zu können, ist eine möglichst hohe Lichtempfindlichkeit der Negativschicht zu fordern.

b) Die Unterlage der Negativschicht muß **lichtdurchlässig** sein (Glas, Film).

2. Positivschichten.

a) Da durch Wahl geeigneter Lichtquellen die Belichtungszeit bei der Herstellung der Positivkopie praktisch beliebig stark variiert werden kann und auch nicht von prinzipieller Bedeutung für die Herstellung der Kopie ist (wie z. B. bei Herstellung des Negativs von einem schnell bewegten Objekt), so ist der Empfindlichkeit der Positivschichten ein weiter Spielraum gelassen.

b) Als Unterlage der Positivschichten kommt — mit Ausnahme des Kinopositivfilms — aus praktischen Gründen, wie leicht einzusehen ist, im allgemeinen allein Papier in Frage.

Da höchste Lichtempfindlichkeit allein mit **Bromsilbergelatine** zu erreichen ist, wird für die Negativschichten ausschließlich Bromsilber als lichtempfindliche Substanz verwandt. Zugleich ist in gewissem Umfang durch die Forderung höchster Empfindlichkeit die Gradation (Schwärzungskurve, vgl. S. 37 u. 270) der Negativschichten festgelegt.

Bei den Positivschichten dagegen ist infolge der untergeordneten Bedeutung der Empfindlichkeiten der Schichten die Anwendung der verschiedensten lichtempfindlichen Materialien möglich. Man unterscheidet vier Klassen von lichtempfindlichen Substanzen, die für die Praxis der Positivverfahren von Bedeutung sind:

1. Silbersalze,
2. Chromatgelatine,
3. Eisensalze,
4. lichtempfindliche organische Verbindungen (Diazoverbindungen).

Von diesen Substanzen werden die **Silbersalze** am meisten angewandt. Durch die Wahl der geeigneten Silberverbindung (AgBr, AgCl, AgBr + AgCl) mit entsprechendem Bindemittel (Gelatine, Kollodium) ist es möglich, allen praktischen Anforderungen bezüglich Gradation und Empfindlichkeit zu genügen.

Besonders wichtig ist das Ergebnis der Technik, daß es durch zweckmäßige Leitung der Emulsionierung möglich ist, die Gradation der Papiere weitgehendst zu variieren, so daß für jedes Negativ ein annähernd entsprechendes Positivmaterial verwandt werden kann. Im allgemeinen unterscheidet man bezüglich der Gradationseigenschaften vier Papiersorten: weich, mittel, normal und hart.

Für den Kontaktdruck ist im allgemeinen eine Empfindlichkeit erwünscht, die bei normaler elektrischer Beleuchtung in bequemen Zeiten (einigen Sekunden) Kopien zu machen erlaubt. Derartige Empfindlichkeiten sind im Verein mit guten Gradationen am einfachsten mit Chlorsilbergelatine zu erreichen (Gaslichtpapiere).

Höhere Empfindlichkeiten werden bei der Herstellung von Positiven auf dem Wege der Vergrößerungsverfahren verlangt. Hier ist — vornehmlich durch die Linse der Kamera — die Stärke der Lichtquelle begrenzter als bei dem Kontaktdruck. Die notwendigen Empfindlichkeiten lassen sich nur mit Bromsilbergelatine erzielen (Bromsilberpapiere).

Chlor-Bromsilbergelatineschichten, die in ihrer Empfindlichkeit im allgemeinen zwischen den Chlorsilber- und Bromsilberschichten liegen, sind von Vorteil, wenn das entwickelte Silber besondere Farbtöne zeigen soll (Braunentwicklung; s. S. 396).

Alle vorstehend angeführten Halogensilbergelatineschichten werden mit **Entwicklung** verarbeitet (Entwicklungspapiere). Im Gegensatz hierzu stehen die **Auskopierpapiere**, bei denen durch die Belichtung unmittelbar ein sichtbares Bild erzeugt wird.

Die **Auskopierschichten** enthalten als lichtempfindliche Substanz Chlorsilber mit überschüssigem Silbernitrat bzw. organischen Silbersalzen (Silbercitrat usw.). Als Bindemittel kommen drei Substanzen in Betracht:

1. Kollodium (Celloidinpapiere),
2. Gelatine (Aristopapiere),
3. Eiweiß (Albuminpapiere).

Gegenüber den Entwicklungspapieren haben die Auskopierpapiere den Vorzug, daß die Entstehung des Positivs an der fortschreitenden Ausscheidung metallischen Silbers beobachtet werden kann. Durch Vergolden lassen sich diese Silberbilder haltbar machen. Zugleich werden durch die Edelmetallisierung (s. S. 428) die Bildtöne wesentlich verbessert.

Die Empfindlichkeit der Auskopierpapiere liegt, wie infolge des Fortfallens der Entwicklung vorauszusehen ist, weit unter der Empfindlichkeit der Entwicklungspapiere (vgl. Abb. 252, S. 353). Die Schwärzungskurve ist nicht prinzipiell verschieden von der Schwärzungskurve der Entwicklungspapiere. Jedoch läßt sie sich bei den Auskopierpapieren nicht in dem Maße wie bei den Chlorsilber- bzw. Bromsilberpapieren variieren.

Die ältesten Papiere sind die Albuminpapiere. Heute sind am verbreitetsten die Zelloidinpapiere. Die Aristopapiere ergeben keine den Zelloidin- oder Albuminpapieren gleichwertigen Bildwirkungen.

Die Kopierverfahren mit **Eisensalzen** (s. S. 459) benutzen als Grundlage die Eigenschaft dreiwertiger Eisenverbindungen, im Licht unter gewissen Bedingungen in zweiwertige Eisenverbindungen überzugehen. Da das zweiwertige Eisen z. B. Platinsalze reduziert, kann durch Behandlung einer belichteten Eisensalzschicht an den belichteten Stellen Platin niedergeschlagen werden, so daß ein Platinbild entsteht (**Platindruck**). Bei den **Lichtpausverfahren** werden die reduzierten Eisensalze in gefärbte Substanzen (Berlinerblau, Turnbulls Blau) übergeführt (Zyanotypie). Während der Platindruck sehr schöne Bildwirkungen

ergibt, wird die Zyanotypie meist nur zum Kopieren von Strichzeichnungen (positive und negative Kopien) angewandt (Lichtpausen).

Die **Chromatverfahren** (s. S. 437) beruhen auf der Verwendung von Alkalibichromaten in Gelatineschichten. Durch Belichtung solcher Schichten werden die Bichromate zu Chromisalzen reduziert, welche die Gelatine härten, d. h. in Wasser unlöslich machen. Neben anderen Verfahren wird durch Weglösen der unbelichteten Gelatine und Einfärben des erhaltenen Reliefs eine Druckform erhalten.

Die **Gradationskurve** der Bichromatschichten ist bei einigen Chromatverfahren (speziell dem Pigmentverfahren) von einer vorzüglichen Abstufung. Sie steigt geradlinig im Winkel von 45° gegen die x-Achse an (vgl. Nr. 109, S. 378). Die Empfindlichkeit der Chromatschichten sind von der Größenordnung der Auskopierpapiere (vgl. Abb. 252).

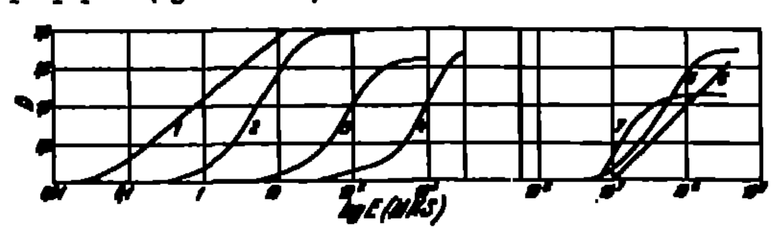


Abb. 252. Vergleichende Zusammenstellung der Schwärzungskurven der photographischen Schichten.
1. Hochempfindliche Negativschicht.
2. Bromsilberpapier (auch photomechanische Bromsilberplatte).
3. Chlor-Bromsilberpapier (Porträtpapier).
4. Chlorsilberpapier.
5. Auskopierpapier (Celloidinpapier).
6. Chromatpapier.
7. Ozalidpapier.

Zu den Chromatverfahren gehören unter anderen der Pigmentdruck, der Bromöldruck, der Ozobromdruck.

Ein Beispiel für die Verwendung von lichtempfindlichen organischen Substanzen ist das **Ozalidpapier**. Die lichtempfindliche Schicht ist in diesem Fall ein Diazid, welches im Licht reduziert wird. Das unzersetzt gebliebene Diazid läßt sich mit Resorcin und Alkali in einen roten Farbstoff überführen (S. 455).

In Gradation und Empfindlichkeit ist das Ozalidpapier dem Chromatpapier ähnlich (vgl. Abb. 252).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich folgende Übersicht über die einzelnen Verfahren des Positivprozesses:

1. Entwicklungspapiere.
2. Auskopierpapiere.
   a) Zelloidinpapiere, b) Albuminpapiere, c) Aristopapiere.
3. Chromatverfahren.
   Öldruck, Bromöldruck,
   Gummidruck, Ozobromdruck
   Pigmentdruck, u. a.
4. Verfahren mit Eisensalzen.
   a) Platindruck b) Lichtpausverfahren.
5. Verwendung lichtempfindlicher organischer Substanzen (Ozalidpapier).

Die einzelnen Verfahren sind in dieser Reihenfolge besprochen worden.

A. Entwicklungspapiere.

Die lichtempfindlichen Schichten der Entwicklungspapiere gleichen in ihrem Aufbau und in ihrer Herstellung völlig den Negativschichten. Abweichend von den Negativschichten finden jedoch für die Positivschichten nicht allein Brom-

silber, sondern auch Chlorsilber und Chlorbromsilber als lichtempfindliche Halogensilberverbindungen Anwendung. Bezüglich des Aufbaues und der Bildentstehung bei Bromsilberpapieren kann auf die Ausführungen über die Negativschichten verwiesen werden. Dagegen sind die photochemisch-photographischen Eigenschaften des **Chlorsilbers** bzw. der **Chlorsilbergelatine** hier näher zu besprechen.

a) Die Photochemie des Chlorsilbers und der Chlorsilbergelatine.

108. Die Natur der Photochloride. Ein großer Teil der Arbeiten, welche die Beantwortung der Frage nach der Substanz des latenten Bildes zum Ziel hatten, sind am Chlorsilber ausgeführt. Infolge der sehr gut sichtbaren und auffallenden Verfärbung (Anlaufen) des weißen Chlorsilbers ist die Bildung des latenten Bildes beim Chlorsilber viel mehr in die Augen springend als beim Bromsilber, wo erst bei sehr starken Belichtungen eine wenig auffallende Graufärbung der Schicht zu bemerken ist. So ist die Aufmerksamkeit der Forscher zuerst auf das „Photochlorid" gelenkt worden, so daß zuerst an diesem die Photolyse des Halogensilbers studiert wurde, obwohl das latente Bild eigentlich für den Negativprozeß, also für die Bromsilbergelatineschichten von viel größerer Bedeutung ist als für den Positivprozeß, d. h. für das Chlorsilber, zumal früher die Entwicklungspapiere nur in sehr beschränktem Maße angewandt wurden. Für die Entwicklungspapiere ist natürlich im Gegensatz zu den Auskopierpapieren das latente Bild von der gleichen Bedeutung wie für die Negativschichten.

Die farbigen Substanzen, welche bei der Belichtung des **bindemittelfreien Chlorsilbers** entstehen, wurden von CAREY LEA (*2*) (s. auch CAREY LEA [*3*] und LÜPPO-CRAMER) „Photochloride" genannt. Wie schon im ersten Teil beim Bromsilber erwähnt, standen sich seit langem zwei Theorien gegenüber: Die **Subhaloidtheorie** erklärte die Photochloride als Subhaloide der allgemeinen Formel Ag_nCl_{n-x}; die **Silberadsorptionstheorie** nahm eine photolytische Spaltung des AgCl in Ag und Cl an, wobei das freie Ag von dem unzersetzten Halogenid adsorbiert wird. Im ersten Teil dieses Bandes (S. 119) ist auch bereits dargelegt, auf welche Beobachtungen sich die Subhaloidtheorie stützte, und daß die Subhaloidtheorie schließlich heute von der Adsorptionstheorie verdrängt worden ist. Sehr wichtige Beiträge zur Klärung der chemischen Konstitution des Photochlorids hat in einer Reihe von Arbeiten REINDERS (*1*)[1] geliefert.

Wie schon CAREY LEA (*2*, 349) (s. auch CAREY LEA [*3*] und LÜPPO-CRAMER) zeigen konnte, wird bei der Einwirkung von Licht auf Silberchlorid Chlor frei. In Übereinstimmung hiermit fand CAREY LEA (*2*) (s. auch CAREY LEA [*3*] und LÜPPO-CRAMER) weiter, daß man Photochlorid auch durch partielle Reduktion von Silberchlorid oder durch partielle Oxydation von Silber mit Halogen darstellen kann. Eine Entscheidung darüber, ob das Reaktionsprodukt der Lichtreaktion ein Subchlorid oder eine Adsorptionsverbindung von Ag_{met} mit AgCl ist, konnte jedoch nach diesen Beobachtungen nicht gefällt werden.

Wie REINDERS erkannte, war es für das Studium des Photochlorids an erster Stelle erwünscht, diese Verbindungen, wenn möglich, in reinem Zustande, d. h. in Form homogener Kristalle darzustellen. Weiterhin wurden von REINDERS durch Untersuchung des Systems Ag-AgCl bei Schmelztemperatur Beobachtungen gemacht, welche entscheiden konnten, ob Silber und Silberhalogenid eine oder mehrere Zwischenverbindungen bilden können oder nicht.

---

[1] Eine gute Übersicht über die Argumente für und gegen die Subhaloidtheorie gibt der II. Teil der Arbeiten von REINDERS.

Die zuletzt erwähnten Versuche von W. Reinders (*1, I*) wurden an Gemischen von ca. 30 g Ag_{met}-AgCl wechselnder Zusammensetzung gemacht. Die Substanzen wurden in einem Tiegel bis über den Schmelzpunkt erhitzt, etwa 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, währenddem öfters umgerührt und alsdann sowohl bei sinkender als auch bei steigender Temperatur die Erstarrungs- und Schmelzpunkte bestimmt.

Es zeigt sich, daß weder der Schmelzpunkt des Silbers, noch der des Silberchlorids durch Beimengung des anderen Stoffes geändert wurde. Silber und Silberchlorid bilden also zwei flüssige Phasen mit thermisch nicht wahrnehmbarer gegenseitiger Löslichkeit.

In Tabelle 198 sind die Erstarrungspunkte von Gemischen aus Ag_{met} + AgCl einer Versuchsreihe von Reinders (*1, I*) wiedergegeben.

Tabelle 198. Erstarrungspunkte von geschmolzenen Ag-AgCl-Gemischen verschiedener Zusammensetzung.

Zusammensetzung des Gemisches % AgCl auf 100 (Ag + AgCl)	Erster Erstarrungspunkt			Zweiter Erstarrungspunkt		
	Sinkende Temperatur °C	Steigende Temperatur °C	Mittel °C	Sinkende Temperatur °C	Steigende Temperatur °C	Mittel °C
0	960	960	960	—	—	—
5	960	960	960	444	456	450
10	949	950	950	445	454	449
30	947	953	950	450	450	450
70	943	958	951	450	450	450
95	937	968	953	449	450	450
100	—	—	—	450	450	450

Schmelzpunkt Ag: 960° C. Schmelzpunkt AgCl: 455° C.

Auch bei niedrigen Temperaturen (100° C) konnten bei 14 Tage langer Einwirkung von Chlorsilber auf metallisches Ag keine Zwischenverbindungen erhalten werden. Das metallische Ag konnte nach dem Versuch durch Salpetersäure aus dem festen Gemisch herausgelöst werden, während vollkommen farbloses AgCl zurückblieb.

Nach diesen Feststellungen ging Reinders zur Darstellung von kristallisiertem Photochlorid aus AgCl und kolloidem, metallischem Ag über.

Daß amorphes Photochlorid nicht durch gemeinsame Fällung von Ag und AgCl aus kolloider Lösung erhalten wird, zeigte vorher schon Lüppo-Cramer (*1, 200*).

Reinders (*1, I*) erhielt kristallisiertes Photochlorid durch Kristallisation aus ammoniakalischer AgCl-Lösung, welche kolloides Ag enthielt.

Zur Bereitung einer solchen Lösung wurden einige Tropfen Formaldehyd zu einer gesättigten Lösung von AgCl in Ammoniak (ca. 2-n) gefügt. Das Formaldehyd reduziert allmählich einen Teil des Silbersalzes und es entsteht eine kolloide Ag-Lösung, deren Farbe je nach der Menge des zugesetzten Formaldehyds, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur variiert; und zwar von schwach Gelb bis Rotbraun bei durchfallendem, von Gelb bis Braun bzw. Olivgrün bei auffallendem Licht. Hat man eine zu starke Ammoniaklösung oder zuviel Formaldehyd verwendet, so wird die Lösung graublau. Das Silber koaguliert und flockt als grauschwarzes Pulver aus.

Bei Verdampfung des Ammoniaks kristallisiert aus einer solchen Lösung ein Körper in schön gefärbten Kristallen aus, deren Kristallform der des reinen Chlorsilbers gleicht.

Die Farbe dieser Kristalle variierte je nach der Farbe der Lösung. Bei den Kristallen trat sie jedoch meistens viel intensiver und reiner in Erscheinung.

Am leichtesten erhielt REINDERS orangerote und rosenrote Kristalle verschiedener Farbintensität. Seltener bildeten sich gelbe, orangegelbe, braunrote, rubinrote und rotviolette Kristalle.

Die Färbung der Kristalle ist vollkommen homogen und aus derselben Lösung stets gleich.

Der Gehalt der Kristalle an metallischem Silber (der Silberüberschuß, über Ag : Cl) war sehr gering. Er betrug höchstens 1—2%, jedoch meistens nicht mehr als einige Zehntelprozente.

Im zerstreuten Tageslicht laufen sie allmählich indigoblau an, indem nacheinander folgende, mehr oder weniger deutliche Zwischenfarbstufen beobachtet wurden: **Gelb, Rot, Rotviolett, Blauviolett, Indigoblau.**

Die Geschwindigkeit, mit der der Endzustand (Blaufärbung) erreicht wird ist sehr verschieden. Während Kristalle aus reinem Chlorsilber nur sehr langsam und nach REINDERS nur an der *Oberfläche* violett bzw. blau anlaufen, verläuft die Farbänderung bei den erhaltenen gefärbten Kristallen wesentlich schneller und weiterhin färbt sich auch das Innere der Kristalle. Am schnellsten wurde die Blaufärbung von den hellgelben Kristallen erreicht. Ein Vergleich zwischen hellgelben, rosaroten und farblosen AgCl-Kristallen lieferte folgende Daten:

Hellgelbe Kristalle:	Nach 2 Min. dunkelblau gefärbt
Rosarote Kristalle:	Nach 6 Min. dunkelblau gefärbt
AgCl-Kristalle (farblos):	Nach ca. 30 Min. schwach blau.

Bei dem beschriebenen Verfahren der Herstellung der AgCl-Lösung mit Gehalt an kolloidem Ag enthält die Lösung neben unverändertem Formaldehyd auch noch Substanzen, welche sich durch Oxydation oder Einwirkung von Ammoniak auf das Formaldehyd gebildet haben. Es wurden daher die Kristallisationen noch aus anderen Lösungen vorgenommen, um die eventuelle Einwirkung fremder Stoffe auf die Bildung der gefärbten Kristalle auszuschalten. Vier verschiedene Methoden kamen zur Anwendung (s. W. REINDERS [I, II]):

1. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wurde mit Formaldehyd zu einer kolloiden Silberlösung reduziert. Durch Dialysieren wurde diese kolloide Lösung vom überschüssigen Formaldehyd und vom Nitrat befreit. Es wurde so eine gelbe, rote und blauviolette Lösung erhalten. Diese Lösungen von kolloidem Silber verschiedener Dispersität wurden mit verdünnter Chlorsilber-Ammoniak-Lösung versetzt. Die erhaltenen gelben und roten Lösungen waren stabil, so daß sich aus ihnen rosa und rein rot gefärbte Kristalle ausscheiden konnten, die in ihrem Verhalten völlig den oben beschriebenen Kristallen ähnlich waren. Die blaue Lösung war wenig stabil. Das kolloide Silber koagulierte bald und flockte aus. Die sich ausscheidenden Kristalle waren farblose, reine AgCl-Kristalle.

2. In einer ammoniakalischen Lösung von AgCl wurde das AgCl teilweise durch Einleiten von CO-Gas reduziert. Durch Zusatz eines Schutzkolloids (z. B. eines Tropfens einer konzentrierten Natriumsilikatlösung auf 25 ccm AgCl-Lösung) wurden sehr stabile Lösungen erhalten.

Bei Einleiten *geringer* Mengen von CO-Gas (Farbe des kolloiden Ag Gelb) schieden sich rosa oder orangegelbe Kristalle aus. Aus Lösungen, welche *weitgehender* reduziert waren (Farbe des kolloiden Ag Braunrot), kristallisierten gelbe oder rote, bisweilen auch violette Kristalle aus.

3. Ammoniakalische AgCl-Lösungen wurden mit Wasserstoff, Hydrochinon, Hydrazinsulfat, Ammonsulfit, Gelatine, Tannin, Dextrin usw. reduziert. Aus den kolloides Silber verschiedener Dispersion und AgCl enthaltenden Lösungen wurden ebenfalls die beschriebenen gefärbten Kristalle erhalten.

4. Schließlich konnten auch durch Zusatz von Kollargol (Argentum colloidale) zu ammoniakalischer AgCl-Lösung gefärbte Kristalle erzeugt werden.



Alle diese nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen gefärbten Kristalle verhielten sich gleichartig. Sie verfärbten sich im Licht schneller als reine AgCl-Kristalle (s. oben), wobei sie eine Farbskala durchliefen, die beim Blau (Schwarz) endigt.

Ein Vergleich der Farbskala der erhaltenen Photochloride mit der der gefärbten Kristalle aus AgCl und kolloidem Silber zeigt, daß bei beiden Substanzen die gleichen Farben beobachtet werden. Es besteht daher kaum ein Zweifel, daß beide Körper identisch sind, sich also in ihrem physikalisch-chemischen Aufbau gleichen. Dementsprechend müssen die Photochloride als normale Silbersalze angesehen werden, die von geringen Mengen kolloiden Silbers gefärbt sind, ganz ähnlich, wie dies auch durch metallisches Na im blauen Steinsalz verursacht werden dürfte (s. SIEDENTOPF [1]). Die **Entstehung der Reihenfolge der Farben: Gelb, Orange, Rot, Violett, Blau (schließlich Koagulation und Ausflocken), wie sie auch bei der Reduktion von Gold- und Silberlösungen beobachtet wird, ist also bei den Photochloriden dem Verteilungszustand der vom Chlorsilber adsorbierten Silberteilchen zuzuschreiben.**

Die Annahme, daß das Photochlorid eine Adsorptionsverbindung von AgCl mit metallischem Ag darstellt, wird noch durch folgende Beobachtungen bestätigt:

Wird Photochlorid mit konzentriertem Ammoniak behandelt, so löst sich das AgCl, und das Silber bleibt als schwarzes Pulver zurück. Nach dem Filtrieren wird eine farblose Lösung erhalten.

Setzt man jedoch der Ammoniaklösung etwas Gelatine zu, so wirkt diese als Schutzkolloid, und es findet keine Koagulation des Silbers statt. Man erhält eine durch kolloid gelöstes Silber gefärbte Lösung. Kupferfarbiges Photochlorid gibt z. B. eine gelbe, rotes Photochlorid eine braungelbe und blaues Photochlorid eine rote Lösung. Die gleichen Farbänderungen wurden auch von LÜPPO-CRAMER (2) beim Peptisieren von blauviolettem Photobromid mit Kaliumbromid zu Photobromidemulsion beobachtet.

Es können auch andere Stoffe als kolloides Silber vom kristallisierten Chlorsilber adsorptiv gebunden werden, z. B. kolloides Gold oder organische Farbstoffe.

Wird eine $AuCl_3$-Lösung durch Reduktion mit CO zu einer kolloiden Goldlösung reduziert, etwas Schutzkolloid (Gelatine, Albumin) zugefügt und die so stabilisierte kolloide Lösung mit einer Chlorsilberammoniaklösung versetzt, so entstehen nach Verdampfen des Ammoniaks rosa, rote oder violette Kristalle (s. REINDERS [1, I]).

Die Fähigkeit der Bromsilber- und Chlorsilberemulsionen, organische Farbstoffe zu adsorbieren, wird zur Sensibilisierung der Schichten für gewisse Spektralbezirke praktisch ausgenutzt[1] (vgl. S. 101).

REINDERS (1, III) untersuchte 38 Farbstoffe auf ihre Adsorptionsfähigkeit an kristallinischem Chlorsilber. Von diesen färbten 22 das Chlorsilber in einer Lösung, die nur 10 mg Farbstoff im Liter enthielt, sichtbar. Bei den anderen Farbstoffen war eine direkte Färbung der Chlorsilberkristalle nicht sichtbar. Daß jedoch dennoch eine Adsorption in geringem Maße stattgefunden haben mußte, konnte aus dem schnelleren Anlaufen der Kristalle gegenüber reinen Chlorsilberkristallen geschlossen werden (vgl. S. 109).

Bemerkenswert ist, daß einige Farbstoffe Dendritenbildung verursachen. Statt der normalen, scharfkantigen AgCl-Kristalle, wie sie bei Adsorption der meisten Farbstoffe erhalten bleiben, entstehen unregelmäßig gebildete, verwachsene Äste und Zweige. Die Neigung zur Dendritenbildung wächst mit der

[1] Siehe auch Nr. 36, S. 109; weiterhin: WEIGERT (1), KIESER (2), KIESER (1).

Konzentration des Farbstoffes. Die Chlorsilberkristalle werden also durch die Adsorption des Farbstoffes gezwungen, in einzelnen bevorzugten Richtungen zu wachsen, während das Wachstum in anderen Richtungen stark unterdrückt wird. In Abb. 253a—c sind Kristalle von reinem Chlorsilber abgebildet, während die Abb. 253b und c Dendriten mit Kongokorinth und Methylenblau zeigen.

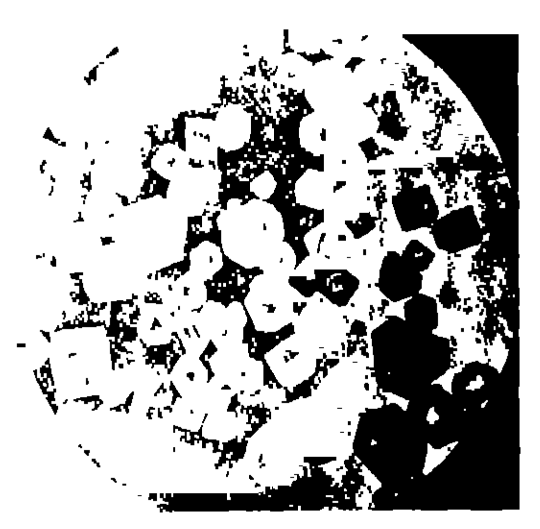


Abb. 253a. AgCl-Kristalle.

Quantitative Messungen über die Abhängigkeit der von den AgCl-Kristallen adsorbierten Farbstoffmengen von den Farbstoffkonzentrationen in der Lösung ergaben die Kurven der Abb. 254. Sie stellen die Adsorptionsisothermen für Erythrosin (Kurve I) und für Rose Bengale (Kurve II) dar. Während für Rose Bengale die Adsorptionsisotherme durch die Gleichung:

$$\frac{C_K}{C_L} = \text{konst},$$

C_K die Farbstoffmenge, adsorbiert an 100 g Kristallen,

C_L die Farbstoffmenge in 100 g Lösung,

dargestellt wird, hat die Adsorptionsgleichung für Erythrosin annähernd die empirische Form:

$$C_K = 3{,}55 \cdot C_L^{1,[illegible]}.$$



Abb. 253b. AgCl + Kongokorinth (Dendritenbildung).

Schließlich konnte REINDERS (*1*, III) feststellen, daß auch Gelatine, Eiweißkörper und Formaldehyd von den AgCl-Kristallen adsorbiert werden. Alle diese Körper erhöhen die Anlaufgeschwindigkeit der AgCl-Kristalle im Licht. Dieser Effekt ließ sich nachweisen, wenn nur 1 mg Substanz (z. B. Gelatine) in 10 Liter Lösung enthalten war.

Die Aufnahme von kolloidem Silber bei der Kristallisation von AgCl aus einer Kolloidsilber enthaltenden Lösung wird sehr beeinträchtigt oder auch völlig verhindert durch gleichzeitige Anwesenheit adsorbierbarer Eiweißkörper wie z. B. Gelatine.

104. **Die Farbenanpassung der Photochloride.** Von interessanten photochemisch-photographischen Eigenschaften des Chlorsilbers bzw. der Photochloride ist noch das Verhalten gegen Licht verschiedener Wellenlänge zu erwähnen.

Im Jahre 1782 machte SENEBIER wohl als erster und dann 1801 RITTER darauf aufmerksam, daß Chlorsilber bei Belichtung mit einem sichtbaren Spektrum erstens panchromatisch empfindlich wird und sich zweitens häufig in seiner Anlauffarbe den Farben der verschiedenen Spektralbezirke anpaßt. Diese Entdeckungen bildeten die Grundlagen zu den späteren Photochromien von POITEVIN und BECQUEREL.



Abb. 253a. AgCl + Methylenblau (Dendritenbildung).

Man kann das panchromatische Verhalten der Photochloride erklären, indem man die Anfärbung des Silberchlorids, welche zunächst durch Bildung von Photochlorid durch die blauen Strahlen des Spektrums (für die reines AgCl allein empfindlich ist, vgl. Abb. 253) veranlaßt wird, ganz wie die Anfärbung durch einen Farbstoff auffaßt. Das kolloide Silber beeinflußt also je nach seinem Verteilungszustand die spektrale Absorption des Photochlorids und macht das Photochlorid für Licht verschiedener Wellenlängen empfindlich (vgl. auch S. 415).

Eine befriedigende Deutung der Vorgänge bei der Entstehung der Farben bei den Photochromien dürfte, obwohl darüber viel gearbeitet worden ist und eine umfangreiche Literatur vorliegt, bisher nicht gegeben worden sein[1].

Technisch hat bisher die Photochromie keine Bedeutung erlangt.

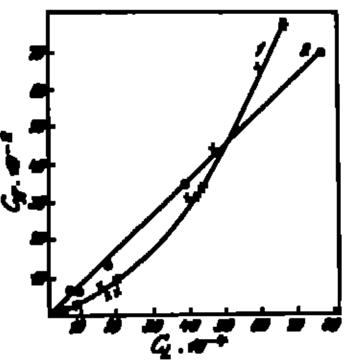


Abb. 254. Adsorptionsisothermen von Erythrosin (1) und Rose Bengale (2) bei Adsorption an kristallisiertem AgCl. C_K: Von den Kristallen adsorbierte Farbstoffmenge (g Farbstoff auf 100 g Kristalle). C_L: In Lösung befindliche Farbstoffmenge.

Auch bei Entwicklung konnte EDER (15) die sensibilisierende Wirkung des adsorbierten, kolloiden Silbers für das Chlorsilber feststellen. Wird nach einem der oben erwähnten Verfahren rosarotes Photochlorid hergestellt, so verhält sich dieses ganz anders gegen das Spektrum als rein weißes Chlorsilber. Das Sonnenspektrum entwickelt sich über den ganzen sichtbaren sowie den ultravioletten Teil mit ziemlich gleichmäßiger Schwärzung mit einem Maximum an der Grenze zwischen Violett und Ultraviolett, sowie mit einem stärkeren Maximum im Grün und verläuft bis Rot. Das erste Maximum kommt der Eigenempfindlichkeit des Chlorsilbers zu, dann folgt eine kontinuierlich verlaufende Farbensensibilisierung durch das adsorbierte, rosarot färbende kolloide Silber über das ganze sichtbare Gebiet mit einem Maximum im Grün.

[1] Vgl. z. B. LÜPPO-CRAMER (17, 183ff.). Eine Erklärung gaben neuerdings EGGERT (13/14, 988) und NODDACK.

Das im Licht grauviolett angelaufene Photochlorid hat eine ähnliche panchromatische Farbenempfindlichkeit.

105. Die Photolyse des bindemittelfreien Chlorsilbers. In neuerer Zeit hat HARTUNG (*2*) die **Photolyse des bindemittelfreien AgCl**, messend mit Hilfe einer **Mikrowaage**, verfolgt und durch seine Ergebnisse ebenfalls die Konstitution des Photochlorids als Adsorptionsverbindung von AgCl und Ag bestätigt (vgl. den vorstehenden Abschnitt Nr. 104).

Die Untersuchungsmethode und Versuchsanordnung entsprach völlig denen, die Hartung bereits bei der Untersuchung der Photolyse des AgBr angewandt hatte und deren Einzelheiten bereits im zweiten Kapitel dieses Bandes (S. 115) erwähnt sind.

Die mit einer dünnen Silberschicht überzogenen Quarzplättchen wurden hier unter verschiedenen Drucken von Luft, N_2 oder H_2, chloriert bzw. photolysiert. Bei den Photolysen diente Kupfer als Halogenabsorbens, wenn Luft oder Stickstoff im Reaktionsgefäß vorhanden waren und festes Natriumhydroxyd, wenn Wasserstoff anwesend war.

Die geringsten Anfangsdrucke, bei denen gearbeitet wurde, betrugen 10^{-6} mm. Da jedoch das Reaktionsgefäß während des Auspumpens nicht erhitzt werden konnte, stieg der Druck während der Versuche etwas an, indem von den Wänden der Gefäße adsorbiertes Gas frei wurde.

Es wurde sowohl die Zersetzung des AgCl wie auch die Rückbildung des zersetzten, photolysierten AgCl in reines AgCl durch Einwirkung von Chlor gravimetrisch mit Hilfe der Mikrowaage verfolgt.

Bei der Belichtung verfärbte sich die reinweiße AgCl-Schicht in der üblichen Weise, indem sie sehr bald dunkelrot oder blau wurde. Diese Farbe ging bei weiterer Belichtung in Braunrot über, um schließlich zu einem schwachen Graugelb zu verblassen. Eine weitere Farbänderung wurde nicht beobachtet. Bei der Rückchlorierung belichteter Schichten wurden die gleichen Farbänderungen in entgegengesetzter Reihenfolge wahrgenommen.

Die Belichtungen wurden mit Tageslicht ausgeführt. Die von den AgCl-Schichten absorbierten Lichtmengen wurden nicht gemessen. Allein die **Belichtungszeiten** geben ungefähr ein relatives Maß für die Belichtungen bei den einzelnen Versuchen.

Außer den Rückchlorierungen der photolysierten AgCl-Schichten wurden auch Chlorierungen von Silberschichten direkt vorgenommen.

Die Fläche der bei den Versuchen zur Verwendung kommenden Schichten betrug in allen Fällen 364 qmm; die mittlere Schichtdicke (Ag) betrug 0,15 μ.

In Tabelle 199 sind die Daten der Photolysen, zum Teil mit denen der Rückchlorierungen, verzeichnet. Die Gewichte sind in Milligramm gegeben.

Die Zahlen der Tabelle zeigen dieses:

1. Die Chlorabspaltung kann jeden beliebigen Grad bis zu ca. 95 % erreichen. Anzeichen für ein Subchlorid sind also nicht vorhanden. Die restlichen, nicht als abgespalten nachgewiesenen 5 % Cl_2 dürften vom AgCl durch Adsorption festgehalten werden.

2. Die Geschwindigkeit der Chlorabspaltung ist abhängig vom Gasdruck im Reaktionsgefäß. — Bei großen Drucken Wasserstoff ist die Geschwindigkeit der Chlorabspaltung etwas größer als bei gleichen Drucken Luft oder N_2.

Die Abhängigkeit der Chlorabspaltung vom Gasdruck ist nicht etwa durch veränderte Lichtwirkung, sondern durch Veränderung der Akzeptorbedingungen für das freie Chlor zu erklären. Bei höheren Drucken gelangt das abgespaltene Chlor schwieriger zur Absorption an den Akzeptoren Cu oder NaOH. Es treten daher bei hohen Drucken häufig Wiedervereinigungen von Ag und Cl auf (vgl.

Tabelle 199. Photolyse und Rückchlorierung von bindemittelfreien AgCl-Schichten auf Quarzplatten. (Mit einer Mikrowaage beobachtet.)

Gewicht der Ag-Schicht	Gewicht der AgCl-Schicht (beobachtet)	Gewicht der AgCl-Schicht (berechnet)	Gewicht der belichteten Schicht	Gewicht der Schicht nach der Rückchlorierung	Chlorabspaltung %	Expositionsdauer (Tage)	Cl_2-Absorbens	Gas in der Apparatur	Anfangsdruck des Gases in mm
0,2543	0,3365	0,3379	0,2899	0,3362	56,0	2	Cu	Luft	10^{-6}
0,4180	0,5556	0,5554	0,4468	—	79,1	9	Cu	Luft	10^{-6}
0,2354	0,3125	0,3128	0,2472	0,3146	84,7	11	Cu	Luft	10^{-6}
0,2428	0,3227	0,3226	0,2449	0,3250	91,1	27	Cu	Luft	10^{-6}
0,3206	0,4247	0,4261	0,3422	—	78,3	10	Cu	Luft	10
0,2775	0,3690	0,3688	0,2863	0,3706	90,5	87	Cu	Luft	10
0,4117	0,5467	0,5471	0,4632	0,5486	61,9	87	Cu	Luft	760
0,1750	0,2326	0,2325	0,1863	—	80,4	15	Cu	N_2	10^{-6}
0,1360	0,1812	0,1807	0,1406	0,1829	89,9	33	Cu	N_2	10^{-6}
0,2113	0,2809	0,2808	0,2219	—	84,4	12	Cu	N_2	10
0,2634	0,3496	0,3500	0,2828	—	77,5	10	Cu	N_2	10^{-6}
0,1816	0,2417	0,2413	0,1853	—	94,2	63	NaOH	H_2	10^{-6}
0,2204	0,2937	0,2929	0,2375	—	76,7	10	NaOH	H_2	10
0,2108	0,2808	0,2801	0,2172	0,2830	90,9	91	NaOH	H_2	10
0,2305	0,3068	0,3063	0,2466	—	78,9	10	NaOH	H_2	760
0,1641	0,2181	0,2181	0,1669	0,2185	94,8	111	NaOH	H_2	760

Gewichte in Milligramm.

die Photolyse der AgBr-Schichten). — Die beschleunigende Wirkung des H_2 ist durch Akzeptorwirkung ($H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$) zu deuten.

Der Verlauf der Rückchlorierungen, sowohl der photolysierten AgCl-Schichten wie der reinen Ag-Schichten, ist in Abb. 243 wiedergegeben.

Die Kurven mit unterstrichenen Cl_2-Konzentrationen gelten für reine, frische Ag-Schichten, die übrigen Kurven gelten für photolysierte AgCl-Schichten. Wie ersichtlich, weisen die Kurven keine Sprünge auf, die auf Bildung von Subchloriden deuten würden. Das Silber kann völlig in AgCl übergeführt werden.

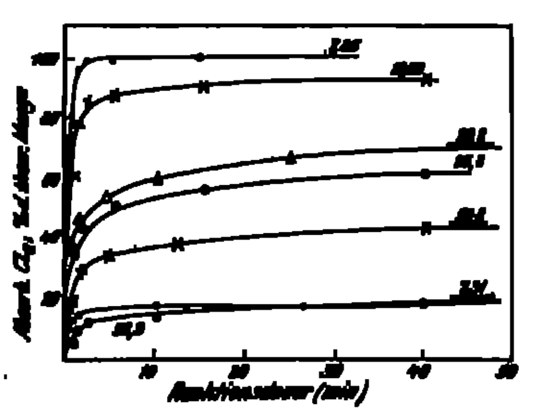


Abb. 243. Photochlorierung von Silberschichten auf Quarz, mit der Mikrowaage verfolgt. — Die Zahlen an den Kurven geben die für die Kurven gültigen Cl_2-Konzentrationen (mg-Atom/l) an. Die Kurven mit unterstrichenen Zahlen gelten für Rückchlorierungen photolysierter Schichten.

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit sowohl für das reine Ag wie auch für das photolysierte AgCl von der Cl_2-Konzentration, wobei erstens die Chlorierungsgeschwindigkeiten mit fallender Cl_2-Konzentration ansteigen, bei geringer Cl_2-Konzentration (ca. 8 mg-Atom/l, vgl. Abb. 255) ein Maximum erreichen und schließlich bei noch geringeren Cl_2-Konzentrationen (< 8 mg-Atom/l) abfallen.

Das geringe Übergewicht, welches zum Teil in den Zahlen für die Gewichte der rückchlorierten Schichten relativ zu den reinen AgCl-Schichten (Tabelle 199, Spalte 5 und 3) zum Ausdruck kommt, dürfte durch adsorbiertes Cl_2 seine Erklärung finden, und zwar um so mehr, als die rückchlorierten Schichten eine sehr zerrissene Oberfläche zeigen (vgl. AgBr-Photolyse, S. 116).

Die Quantenausbeute bei der Photolyse von gefälltem AgCl unter Wasser bzw. unter Nitritlösung haben FELDMANN (*1*, *2*), sowie FELDMANN (*3*) und STERN durch potentiometrische Messung der photolytisch gebildeten Chlor-Ionen bestimmt. Das für die Untersuchungen verwendete AgCl war ein sehr sorgfältig, unter Verwendung von Überschüssen hergestellter Äquivalentkörper. Belichtet wurde mit Licht $\lambda = 365\ \mu\mu$, hergestellt durch Filtration des Lichtes der Quecksilberbogenlampe. Es wurde stets alles einfallende Licht absorbiert. Der maximale Meßfehler wurde von den Autoren zu $\pm 5\%$ angegeben.

Die Quantenausbeute ergab sich für AgCl unter Wasser zu 0,45, für AgCl unter $NaNO_2$-Lösung als Akzeptor zu 0,85 (bei kleinen Umsätzen; mit steigenden Umsätzen fiel die Quantenausbeute langsam ab). Wurde Sorge getragen, daß sich das Potential der belichteten Lösung momentan einstellt (vgl. FELDMANN [*3*] und STERN), so erzielt man bei sehr kurzen Belichtungen (d. h. also sehr kleinen Umsätzen) unter $NaNO_2$-*Lösung* Quantenausbeuten von 0,99.

Die photolytisch gebildeten Cl-Atome reagieren nach FELDMANN folgendermaßen:

I. Bei der Photolyse unter Wasser, ohne Akzeptor:

$$4\,Cl + 2\,H_2O = 4\,Cl' + 4\,H' + O_2\,.$$

II. Bei der Photolyse unter Nitritlösung:

$$2\,Cl + NO_2' + H_2O = 2\,Cl' + 2\,H' + NO_3'\,.$$

Außerdem kann eintreten:

$$Ag + Cl = AgCl\,.$$

Diese Rückbildung spielt bei Anwesenheit von NO_2-Ionen keine Rolle; dagegen führen FELDMANN (*3*) und STERN die verminderte Quantenausbeute unter Wasser (0,45) auf diese Reaktion zurück. — HClO konnte nicht nachgewiesen werden.

Weiter haben HILSCH (*1*) und POHL[1] die Quantenausbeute bei der Photolyse von AgCl in Einkristallplatten bestimmt. Die Absorption wurde mit einem photoelektrischen Photometer (Photozelle) gemessen, die Zahl der gebildeten Ag-Atome auf Grund der Dispersionstheorie (Formel von SMAKULA, s. S. 130) aus der gemessenen Absorption berechnet. Die Meß- und Versuchsanordnungen entsprechen völlig denen beim AgBr angewandten. Einzelheiten sind dort (S. 130 ff.) nachzulesen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 256 und 257 wiedergegeben.

Die Quantenausbeute ergibt sich im geraden Kurvenbeginn der Abb. 257 zu 0,4, also ebenfalls von der Größenordnung 1, entsprechend den Ergebnissen von FELDMANN einerseits und denen von EGGERT und NODDACK (an Chlorsilbergelatineschichten, s. Nr. 100) andererseits.

106. Die Quantenausbeute bei der Photolyse der Chlorsilbergelatine[2]. Die Photolyse des Chlorsilbers in Chlorsilbergelatineschichten in Abhängigkeit von der von der Schicht absorbierten Lichtenergie, also die Quantenausbeute, haben EGGERT (*13*/*14*) und NODDACK untersucht. Die absorbierte Lichtenergie wurde energetisch mit Hilfe der Thermosäule gemessen; die Masse des latenten Bildes wurde durch Titration des Ag in der belichteten (unentwickelten!) Schicht bestimmt. Um titrierbare Mengen (die Empfindlichkeit der Titrationsmethode nach VOLHARD betrug $5 \cdot 10^{-3}$ mg Ag) des latenten Bildes zu erhalten, müssen die Schichten so stark belichtet werden, daß die entwickelte Dichte weit im Solarisationsgebiet liegen würde.

---

[1] Weitere Literatur S. 130.

[2] Siehe auch Nr. 114 (Auskopierprozeß), S. 412.

Betreffs der Einzelheiten über die Meßmethoden sei auf Nr. 34 (S. 96) und Nr. 43 (S. 131) verwiesen, wo die Untersuchungen der genannten Forscher über den gleichen Gegenstand an der Bromsilbergelatine besprochen wurden.

Die Versuche über die Chlorsilbergelatine wurden an einer reinen Chlorsilbergelatineschicht vorgenommen, die in ihrem Aufbau möglichst ähnlich der früher untersuchten, photomechanischen („Agfa"-Reproduktion) Bromsilbergelatineschicht und auf Spiegelplattenglas vergossen war. Die beiden Schichten glichen sich weitgehend in Korngröße, Gußdicke, Gelatineart und Silbergehalt. Die Reproduktionsschicht hatte einen Silbergehalt von 0,42 mg · cm^{-2} und einen Gelatinegehalt von 1,10 mg · cm^{-2}; die Chlorsilberschicht besaß einen Silbergehalt von 0,40 mg · cm^{-2} und einen Gelatinegehalt von 1,17 mg · cm^{-2}.

Die Meßresultate über reflektierte, durchgelassene und absorbierte Lichtenergie bei der Chlorsilbergelatineschicht sind in Tabelle 200 verzeichnet.

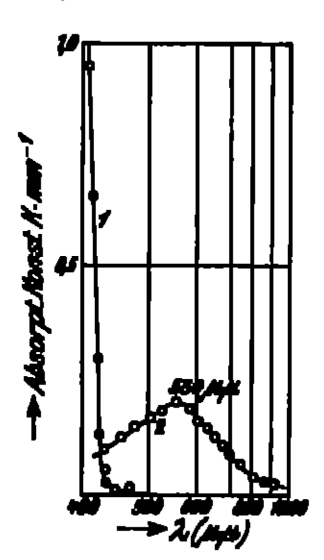


Abb. 256. Kurve 1: Absorption eingestrahlten Lichtes in Funktion der Wellenlänge bei Bestrahlung einer ca. 1 mm dicken AgCl-Kristallplatte. Kurve 2: Absorption der in der AgCl-Kristallplatte durch die Belichtung entstandenen Verfärbung (Ag-Atome) mit Absorptionsmaximum bei 550 μμ.

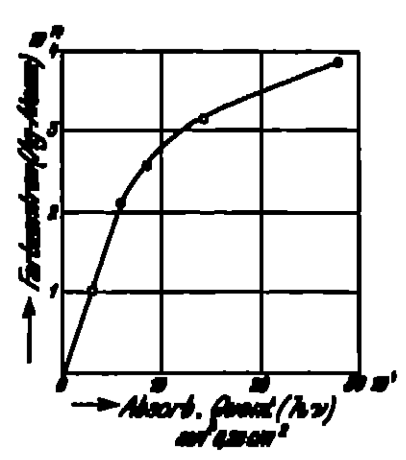


Abb. 257. Anzahl photolytisch gebildeter Farbzentren (Ag-Atome) in Abhängigkeit von der Zahl der absorbierten (94 % Absorb.) Lichtquanten (λ = 405 μμ) bei Bestrahlung einer 1,4 mm dicken AgCl-Einkristallplatte (0,38 cm²).

Die Absorption der zur Emulsionsherstellung verwandten Gelatine, die an einer Scheibe von 1,57 mm Dicke beobachtet wurde, ist in Tabelle 201 wiedergegeben.

Tabelle 200. Spektrale Reflexion, Durchlässigkeit und Absorption einer Chlorsilbergelatineschicht.

λ μμ	Reflexion %	Durchlässigkeit %	Absorption %	λ μμ	Reflexion %	Durchlässigkeit %	Absorption %
615	60	28	12	436	57	9	34
546	62	24	14	405	45	4	51
490	62	20	18	365	15	1	84

Aus den Daten der Tabelle 200 muß die „wahre" Chlorsilberabsorption berechnet werden. Da eine Emulsionsschicht kein einheitliches, sondern ein disperses Medium darstellt, hat das normale Absorptionsgesetz (Lambertsche Gesetz)

keine Gültigkeit. Die in die Schicht einfallenden Strahlen werden an den Halogensilberkristallen reflektiert und legen infolgedessen in der Schicht einen viel längeren Weg zurück, als er der Dicke der Schicht entspricht. Unter diesen Verhältnissen gewinnt die an sich geringe Absorption der Gelatine gesteigerten Einfluß auf die (gemessene) Totalabsorption der Schicht. Insbesondere ist die gemessene Absorption der Schichten im Rot, wo weder Chlorsilber noch Bromsilber absorbieren, allein der Gelatine zuzuschreiben. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergeben sich nach der Berechnungsweise, wie sie bereits bei den Bromsilbergelatineschichten von EGGERT und NODDACK angewandt wurde (s. Nr. 34, S. 99), die in Tabelle 202 wiedergegebenen Werte für die wahre Absorption des AgCl in der AgCl-Gelatineschicht. Diese ist allein für die Photolyse des AgCl aktiv!

Tabelle 201. Absorption der Emulsionsgelatine der in Tabelle 200 charakterisierten AgCl-Emulsion.

λ $\mu\mu$	Absorption %	λ $\mu\mu$	Absorption %
615	24	436	62
546	32	405	88
490	42	365	94

Tabelle 202. Wahre Absorption des Chlorsilbers in einer Chlorsilbergelatineschicht.

λ $\mu\mu$	Absorption (AgCl + Gel.) %	Gelatine-Absorption %	AgCl-Absorption (wahre) %	λ $\mu\mu$	Absorption (AgCl + Gel.) %	Gelatine-Absorption %	AgCl-Absorption (wahre) %
615	12	12	0	436	34	37	— 3
546	14	17	—3	405	51	53	— 2
490	18	23	—5	365	84	74	+ 10

Wie früher bei den Bromsilberschichten (s. Abb. 68, S. 90) haben EGGERT und NODDACK die Absorption des Chlorsilbers auch spektroskopisch durch Untersuchung und Vergleich einer geschmolzenen, reinen AgCl-Schicht und der AgCl-Gelatineschicht ermittelt. In Abb. 258 sind die Spektrogramme enthalten.

Man erkennt aus den Spektren, daß

1. die photographische Empfindlichkeit der AgCl-Gelatineschicht (e und f) mit der Absorption der Schicht aus reinem, geschmolzenen AgCl (d) zusammenfällt, und daß diese Absorption erst unterhalb von 436 $\mu\mu$ höhere Werte erreicht;
2. die AgCl-Gelatineschicht bis in das Blaugrün absorbiert (c).

Die Absorption der AgCl-Gelatineschicht oberhalb 405 $\mu\mu$ wird also allein von der Gelatine verursacht, denn sie ist photographisch unwirksam. Die Berechtigung zu der Grundannahme bei der Berechnung der wahren AgCl-Absorption (Tabelle 202), nämlich daß die Rot- und Grünabsorption der AgCl-Schicht allein der Gelatine zuzuschreiben ist, wird somit bewiesen.

Die in Tabelle 202 auftretenden negativen Werte für die Absorption werden in ihrer vollen Größe nicht allein durch Versuchsfehler verursacht. Sie werden erklärt durch die vereinfachten Annahmen bei der Berechnung der wahren Absorptionen. Es wurde nämlich nicht berücksichtigt, daß die Länge des in der Schicht vom Licht zurückgelegten Weges eine Funktion der Wellenlänge und der Teilchengröße ist. Für alle Lichtarten wurde der gleiche Weg in der Gelatine angenommen.

Nachdem die Absorption des Chlorsilbers ermittelt war, konnte zur Bestimmung der Quantenausbeute geschritten werden. Tabelle 203 und 204 enthalten die gefundenen Werte für drei verschiedene Wellenlängen.

Für die Wellenlängen $\lambda = 436\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ lag die wahre AgCl-Absorption, wie aus Tabelle 202 zu entnehmen ist, innerhalb der Beobachtungsfehler. Es mußte deshalb von einer Bestimmung der Quantenausbeute abgesehen

werden. Jedoch konnte unter Annahme des Quantenäquivalentgesetzes die wahre Absorption des Chlorsilbers in der Schicht berechnet werden. In Spalte 5 der Tabelle 203 sind die durch Bildung des Verhältnisses aus der Zahl der titrierten Ag-Atome und der Zahl der aufgesandten Quanten gewonnenen Werte verzeichnet. Die einerseits konstanten und andererseits durchaus nach den übrigen Beobachtungen plausiblen Werte von 3 ‰ für $\lambda = 436\ \mu\mu$ und 1 % für $\lambda = 405\ \mu\mu$ bestätigten in gewisser Weise indirekt die Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes.

In Tabelle 204 ist in Spalte 4 zunächst mit Hilfe des in Tabelle 202 verzeichneten Absorptionswertes von 10 % für $\lambda = 365\ \mu\mu$ die Zahl der absorbierten

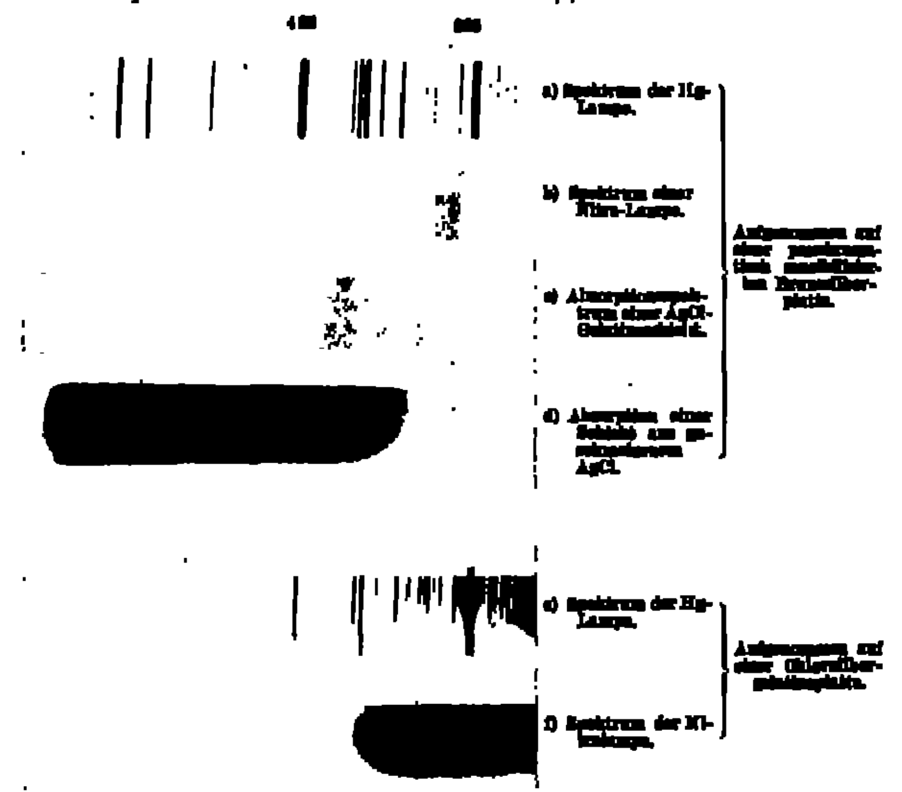


Abb. [illegible]a—f. Zur Erläuterung der spektralen Absorption und Empfindlichkeit von Chlorsilberschichten (Näheres s. auch Text).

Quanten berechnet. Durch Bildung der Verhältnisse aus den Werten der Spalte 3 und Spalte 4 ergeben sich die Quantenausbeuten. Der maximale Wert von 0,87 dürfte die Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes beweisen. Es ist dabei zu bedenken, daß die Absorptionsmessungen auf photographischen Methoden beruhen, so daß nach Schätzung der Autoren die Werte für die Absorptionen mit einem Fehler von ca. ± 30 % behaftet sind.

Wie auch bei Besprechung der Arbeiten von EGGERT und NODDACK über die Quantenausbeute bei Bromsilbergelatineschichten (vgl. S. 100) bereits erwähnt wurde, hat sich WINTHER (3) gegen die Berechnungsweise der wahren Absorption gewandt. WINTHER behauptet, daß statt der Absorptionen die Extinktionen der Systeme subtrahiert werden müßten. Durch Vergleich der Absorptionen zweier

Tabelle 203. Photolyse der AgCl-Gelatine bei $\lambda = 436\,\mu\mu$ und $\lambda = 405\,\mu\mu$.

1 λ ($\mu\mu$)	2 Anzahl eingestrahlter $h\nu$ (cm^{-2})	3 mg Ag titriert (400 qcm)	4 Zahl Ag-Atome titriert cm^{-2}	5 Absorption Spalte 4 : Spalte 2
436	$1{,}43 \cdot 10^{15}$	0	0	0
	$5{,}7 \cdot 10^{15}$	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$	$0{,}018 \cdot 10^{15}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
	$11{,}4 \cdot 10^{15}$	$2{,}45 \cdot 10^{-3}$	$0{,}034 \cdot 10^{15}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
	$22{,}7 \cdot 10^{15}$	$4{,}90 \cdot 10^{-3}$	$0{,}068 \cdot 10^{15}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
	$45{,}4 \cdot 10^{15}$	$9{,}4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}130 \cdot 10^{15}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
	$91{,}0 \cdot 10^{15}$	$19{,}4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}270 \cdot 10^{15}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
	$182{,}0 \cdot 10^{15}$	$40{,}0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}556 \cdot 10^{15}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$
405	$2{,}58 \cdot 10^{15}$	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02 \cdot 10^{15}$	$7{,}75 \cdot 10^{-3}$
	$5{,}16 \cdot 10^{15}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}06 \cdot 10^{15}$	$11{,}6 \cdot 10^{-3}$
	$10{,}3 \cdot 10^{15}$	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}11 \cdot 10^{15}$	$10{,}7 \cdot 10^{-3}$
	$20{,}6 \cdot 10^{15}$	$18{,}0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}25 \cdot 10^{15}$	$12{,}1 \cdot 10^{-3}$
	$41{,}3 \cdot 10^{15}$	$34{,}5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}48 \cdot 10^{15}$	$11{,}6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 204. Photolyse der AgCl-Gelatine für $\lambda = 365\,\mu\mu$.

1 Anzahl eingestrahlter $h\nu$ cm^{-2}	2 mg Ag titriert (400 qcm)	3 Zahl der Ag-Atome titriert (cm^{-2})	4 Anzahl absorbierter $h\nu$ cm^{-2}	5 Quantenausbeute (Spalte 3 : Spalte 4)
$1{,}15 \cdot 10^{15}$	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}10 \cdot 10^{15}$	$0{,}115 \cdot 10^{15}$	0,87
$2{,}3 \cdot 10^{15}$	$13{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}19 \cdot 10^{15}$	$0{,}23 \cdot 10^{15}$	0,83
$4{,}6 \cdot 10^{15}$	$28{,}7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}40 \cdot 10^{15}$	$0{,}46 \cdot 10^{15}$	0,87
$9{,}2 \cdot 10^{15}$	$55{,}5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}77 \cdot 10^{15}$	$0{,}92 \cdot 10^{15}$	0,84
$18{,}4 \cdot 10^{15}$	$111 \cdot 10^{-3}$	$1{,}54 \cdot 10^{15}$	$1{,}84 \cdot 10^{15}$	0,84
$36{,}8 \cdot 10^{15}$	$220 \cdot 10^{-3}$	$3{,}06 \cdot 10^{15}$	$3{,}68 \cdot 10^{15}$	0,83
$73{,}6 \cdot 10^{15}$	$434 \cdot 10^{-3}$	$6{,}03 \cdot 10^{15}$	$7{,}36 \cdot 10^{15}$	0,82
$147{,}2 \cdot 10^{15}$	$860 \cdot 10^{-3}$	$11{,}9 \cdot 10^{15}$	$14{,}72 \cdot 10^{15}$	0,81

Bromsilber- und Chlorsilbergelatineschichten („Reproduktion" und einige Chlorsilberplatte) läßt sich jedoch zeigen, daß auch auf diesem Wege Werte für die wahre Absorption des AgBr erhalten werden, die mit denen nach der Methode von Eggert und Noddack berechneten übereinstimmen, dagegen von denen Weigerts stark abweichen.

Da sich die beiden Schichten — Bromsilbergelatine- und Chlorsilbergelatineschichten — in ihrem physikalischen Zustand als disperses Medium weitgehend gleichen, so muß eine Abweichung der Absorptionen der beiden Schichten allein dem Absorptionsunterschied der dispersen Phasen (also der verschiedenen chemischen Substanz) zugeschrieben werden. Nun absorbiert das Bromsilber bereits stark im Blau (436 $\mu\mu$ und 405 $\mu\mu$), wo das Chlorsilber praktisch noch nicht absorbiert. Die Differenz der experimentell gemessenen Absorption der Schichten

Tabelle 205. Vergleich verschiedener Bestimmungen der wahren AgBr-Absorption in Halogensilbergelatineschichten.

1 λ ($\mu\mu$)	2 AgBr-Gelatine-schicht-absorption (vgl. Tab. 69, Spalte 7, S. 97) %	3 AgCl-Gelatine-schicht-absorption (vgl. Tab. 203, S. 364) %	4 Wahre AgBr-Absorption, berechnet durch Differenzbildung 2—3	 von Eggert und Noddack (vgl. S. 110, Tab. 71, Sp. 7)	 von Weigert
615	12	12	0	0	—
546	15	14	1	— 2	—
490	20	18	2	— 3	—
436	48	34	14	+11	17
405	69	51	18	+16	24
365	84	84	±0	+10	40

muß also die wahre Absorption des AgBr in der AgBr-Gelatineschicht ergeben. Für $\lambda = 365\ \mu\mu$ ist natürlich diese Methode nicht anwendbar.

Die Wirksamkeit der Gelatine und des Systems fällt bei dieser Betrachtung vollständig heraus.

Die Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit den früher von Eggert und Noddack gefundenen Werten ist eine starke Stütze für die Anschauung und für die Gültigkeit der Berechnungsweise von Eggert und Noddack. In Tabelle 205 sind die verschiedenen Daten zusammengestellt.

b) Die Detailwiedergabe. — Die Anpassung des Positivmaterials an das Negativ.

Einleitung. Allgemeines. Bei der Entstehung des fertigen positiven photographischen Bildes wirken zwei Materialien mit:

1. Das Negativmaterial,
2. Das Positivmaterial.

Jedes Material hat seine besondere charakteristische Kurve, d. h. zeigt eine ihm eigene Abhängigkeit zwischen Belichtung und entwickelter Schwärzung. Da die charakteristische (Schwärzungs-) Kurve von vielen Faktoren abhängig und bei jedem Negativ- bzw. Positivfabrikat verschieden ist und da sich weiter bei der Herstellung des positiven Bildes offenbar die Schwärzungskurven des Negativmaterials und des Positivmaterials überlagern, so kann das Bild je nach der Wahl der beiden Materialien mannigfach variieren. Erstrebt wird eine möglichst naturgetreue Wiedergabe des aufgenommenen Objekts. Infolgedessen müssen sich Negativmaterial und Positivmaterial einander anpassen. Da das Negativ erstens das Primäre und zweitens das infolge der Forderung der hohen Lichtempfindlichkeit des Negativmaterials in der Gradation (Schwärzungskurve) in nicht sehr weiten Grenzen Festgelegte ist, hat sich das Positivmaterial dem Negativ anzupassen.

In dem vorliegenden Kapitel sollen die Ergebnisse derjenigen Arbeiten dargelegt werden, welche folgendes Ziel hatten:

Es sollen diejenigen Eigenschaften eines photographischen Papieres — möglichst zahlenmäßig — definiert werden, welche die Kopie, das Bild von einem gegebenen Negativ, in seiner Güte bestimmen.

Es liegt nahe, die sensitometrischen Konstanten einer Schicht zur Definition der erwähnten Eigenschaften der Schicht heranzuziehen. Die Arbeiten und Vorschläge auf diesem Gebiet sind sehr zahlreich, wie aus der nachfolgenden kurzen Zusammenstellung zu ersehen ist.

Als einer der ersten hat Formstecher (*1, 2, 7*) das Problem vom Standpunkt des Expositionsspielraumes und den Beziehungen zwischen den sensitometrischen Konstanten des Negativ- und Positivmaterials behandelt. Seine Feststellungen sind allgemeiner Art und benutzen mehr oder weniger bekannte Größen. Danach hat Kieser (*6*) als Charakteristikum der photographischen Materialien den γ-Wert, also die Neigung des geraden Teils der Schwärzungskurve gegen die logarithmische E-Achse bezeichnet. Hall (*1, 2*) und H. Taylor (*1*) glaubten in dem Umfang der Dichteskala und der Expositionsskala die kritische Größe zu erkennen. Umfassender hat dann Glover (*1, 2, 3*) das Problem behandelt. Er wies nach, daß der Umfang der Expositionsskala allein in keiner Weise ein eindeutiger Ausdruck für die Bildwirkungen eines Papieres ist. Glover schloß, daß hierzu die Beziehung auf verschiedene Größen wie γ-Wert, Umfang der Dichte- und Expositionsskala notwendig ist und daß es infolgedessen unmöglich ist, eine photographische Schicht durch **eine** Größe zu charakterisieren.

Außer den vorstehend erwähnten Arbeiten sind noch eine Reihe älterer Arbeiten (s. Hurter (*2, 3*) und Driffield, Rayleigh (*1*), Renwick (*2, 3, 4*), Porter (*1*) und Slade, Mees (*4*), Odencrantz (*1*) sowie Jones (*18*), Mees und Nutting) vorhanden, deren nähere Besprechung sich hier erübrigt.

Am erfolgreichsten sind die Untersuchungen von Goldberg (*2*) und von Jones (*3—5; 7—11*) gewesen. Die umfangreichen Arbeiten von Jones mit den umfassenden Versuchsdaten und Materialkonstanten dürften das Problem ziemlich erschöpfend behandelt haben. Die Resultate der beiden Forscher sind ausführlicher wiederzugeben. Die wichtigsten Ergebnisse der älteren Arbeiten von Jones sind in der unter „Jones (*7—11*)" zitierten großen Abhandlung „The contrast of photographic printing paper" mit enthalten.

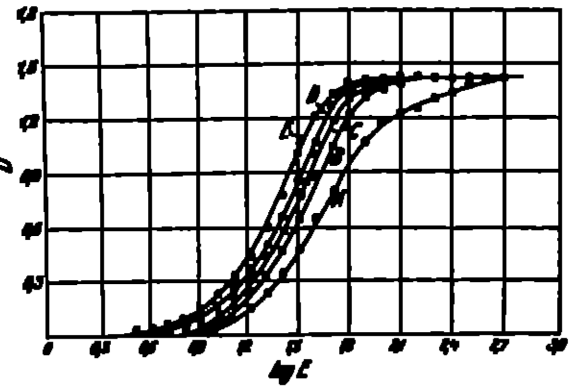


Abb. 250. Schwärzungskurven in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer für Papiere des Kodak Azo-Typs (Nr. 6 der Tab. 297).
Kurve *A*: 0,5 Min. Kurve *C*: 1,00 Min. Kurve *E*: 3,00 Min.
Kurve *B*: 0,75 Min. Kurve *D*: 2,00 Min.

107. Die Schwärzungskurven einiger technischer Papiere. Für die späteren Betrachtungen ist es notwendig, zu wissen, welche Forderungen bezüglich maximaler Schwärzung, Expositionsumfang usw. von einem Papier technisch erfüllt werden können. Zu diesem Zweck werden im folgenden die Schwärzungskurven einiger der ältesten und somit wohl auch technisch vollendetsten Entwicklungspapierarten der Kodak Co. (s. Jones [*9*]) wiedergegeben.

Abb. 251. Schwärzungskurven des Kodak Velox-Typs (Nr. 17 der Tab. 297) in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer.
Kurve 1: 0,25 Min. Kurve 3: 0,75 Min. Kurve 5: 2,00 Min.
Kurve 2: 0,50 Min. Kurve 4: 1,00 Min.

Von besonderer Bedeutung ist für die Kopierpapiere die Abhängigkeit der Schwärzungskurve von der Entwicklungsdauer.

In Abb. 250 ist eine Gruppe von Schwärzungskurven enthalten, welche die Abhängigkeit der Schwärzungskurven der Azo-Papiergruppe von der Entwicklungsdauer zeigt. Die Kurve *A* wurde erhalten bei einer Entwicklungszeit von 30 Sekunden. Weder die maximale Dichte noch der maximale γ-Wert ist hier erreicht. Bei 45 Sekunden (Kurve *B*) hat sich die Kurve schon beträchtlich ihrem Endzustand, den sie in den Kurven *C, D, E* (1, 2 und 3 Minuten Entwicklungsdauer) erreicht, genähert.

Bei Entwicklungszeiten über 1 Minute wird die Gestalt der Schwärzungskurve nicht mehr geändert, doch wird die Kurve im System verschoben, was einer

allgemeinen Empfindlichkeitserhöhung gleichkommt. Vor allem wird auch die Schwelle nach geringeren Expositionen hin verlagert. Jones wandte bei seinen Untersuchungen für die Gruppe der Azopapiere eine Entwicklungsdauer von 2 Minuten an. In der Praxis würden etwas kürzere Zeiten genügen. Für sensitometrische Zwecke ist eine reichlich bemessene Entwicklungsdauer von Vorteil, weil so kleine Abweichungen in der Entwicklungsdauer geringeren Einfluß auf die Gestalt und Lage der Kurve haben.

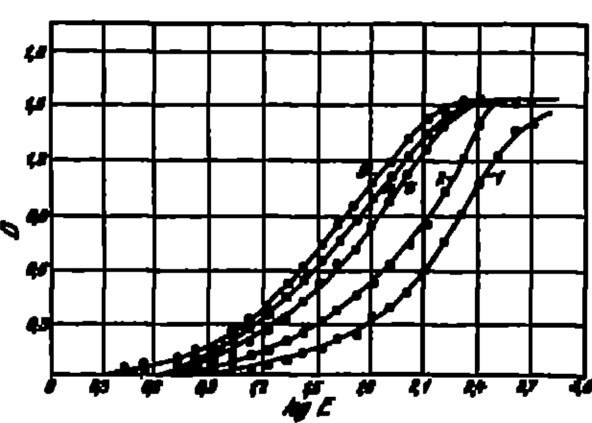


Abb. 261. Schwärzungskurven des Kodak Artura Iristyps in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer (Nr. 38 der Tab. 197).
Kurve 1: 0,50 Min. Kurve 2: 0,75 Min. Kurve 3: 1,00 Min. Kurve 4: 2,00 Min. Kurve 5: 4,00 Min.

Abb. 260 (s. Jones [97]) veranschaulicht die Schwärzungskurve und deren Abhängigkeit von der Entwicklung für die Papiere des Veloxtyps.

Wie ersichtlich, entwickeln diese Papiere wesentlich schneller durch als die Papiere des Azotyps. Bei 30 Sekunden Entwicklungsdauer (Kurve B) ist ein γ-Wert von 2,20 erreicht, der dem maximalen Wert von 2,26 bei 45 Sekunden bereits sehr nahekommt. Entwicklungszeiten über 45 Sekunden verlagern wiederum die Kurve nach geringeren Belichtungen hin, ohne ihre Gestalt zu ändern. Bei den Veloxpapieren genügt zur Ausentwicklung 1 Minute.

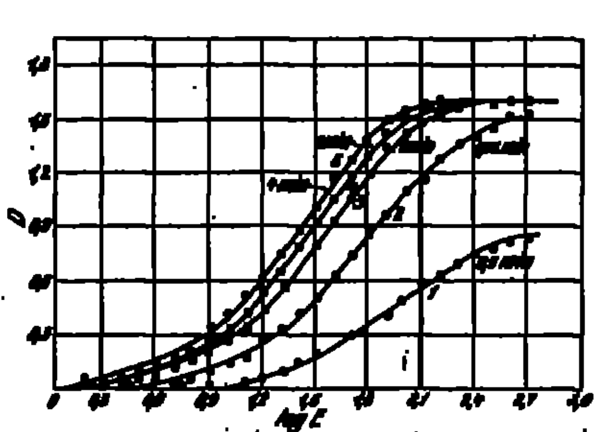


Abb. 262. Schwärzungskurven eines Bromsilberpapiers (Kodak) in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer.

Die Schwärzungskurven der Papiere vom Artura Iristyp sind in Abb. 261 (s. Jones [97]) wiedergegeben. Hier ist der Einfluß der Entwicklungsdauer besonders auffallend. Bei kleinen Entwicklungszeiten hat die Schwärzungskurve einen sehr großen Durchhang und fast keinen geraden Teil. Dieser Durchhang verschwindet mit zunehmender Entwicklungsdauer mehr und mehr, bis bei 2 Minuten Entwicklungsdauer ein sehr langer, geradlinig ansteigender Teil erscheint. Jones entwickelte diese Papiere 2 Minuten.

Bromsilberpapiere zeigen, wie sich erwarten ließ und wie aus den Kurven der Abb. 262 (s. Jones [97]) zu ersehen ist, ein den Negativschichten ähnliches Verhalten. Bei kurzen Entwicklungszeiten sind die Schwärzungskurven sehr flach. Mit zunehmender Entwicklungsdauer richten sie sich mehr und mehr auf.

Dieser Effekt ist bei den Chlorsilberpapieren bei weitem nicht in dem Maße zu beobachten (vgl. Abb. 259—260).

Bei den Bromsilberpapieren wird also durch die Entwicklungsdauer erstens der γ-Wert und zweitens die Lage im Koordinatensystem (Empfindlichkeit) sehr stark beeinflußt. Die Endgestalt der Schwärzungskurve ist nach 2 Minuten erreicht. JONES entwickelte Bromidpapiere 3 Minuten.

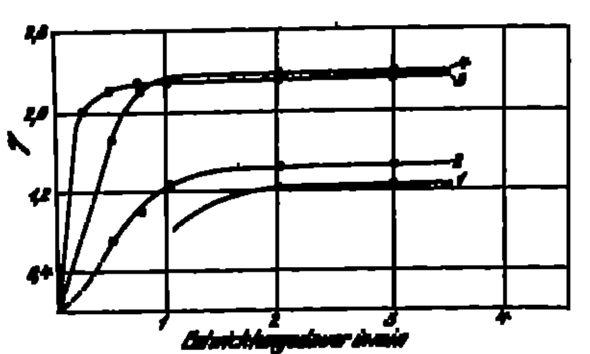


Abb. 263. Abhängigkeit des γ-Wertes der Schwärzungskurven einiger Entwicklungspapiere von der Entwicklungsdauer (Kodak: 1. Artura Iris, 2. Bromid, 3. Azo, 4. Velox).

Die in den Kurven der Abb. 259—262 zum Ausdruck kommenden Beziehungen zwischen γ-Wert und Entwicklungsdauer sind in Abb. 263 noch einmal direkt wiedergegeben.

Hervorzuheben ist, daß die Kurven der Abb. 259—262 für alle vorkommenden Entwicklungszeiten keine Spur von Schleier anzeigen. Diese Tatsache ist nicht wie bei den Kurven für Negativmaterial daran zu erkennen, daß die Kurven sich nicht direkt von der x-Achse erheben, sondern daran, daß sich die maximalen Dichten nicht merklich vermindern. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Dichtemessungen bei Papieren anders erfolgen als bei Negativschichten. Während die Dichte bei diesen definiert ist durch den Logarithmus des Verhältnisses von auffallendem zu durchgelassenem Licht, wird die Dichte bei Papieren entsprechend durch den Logarithmus des Verhältnisses von auffallendem zu reflektiertem Licht dargestellt[1] (auch Albedo genannt). Bei den Messungen der Dichten photographischer Papiere muß auf den Untergrund (Barytschicht) des jeweils untersuchten Papieres als 0-Dichte bezogen werden,

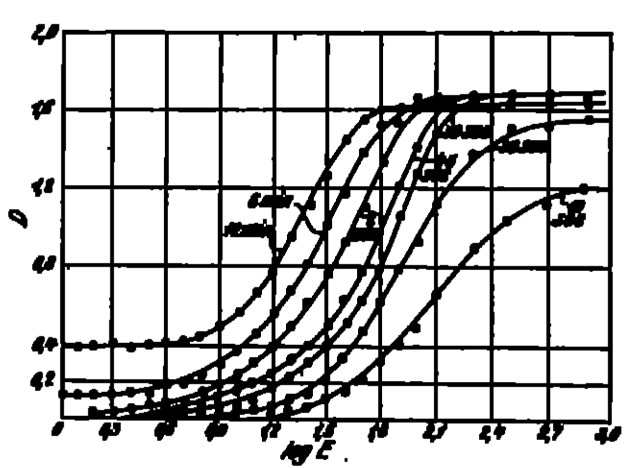


Abb. 264. Schwärzungskurven eines Entwicklungspapieres in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer und zwar bis zur Erzeugung starken Schleiers.

da diese Barytschichten verschiedene Färbungen und Oberflächen besitzen. Infolgedessen können zwei Methoden angewandt werden: Entweder wird auf die unbelichtete, entwickelte und fixierte Schicht oder aber auf die unbelichtete und nur fixierte Schicht bezogen. Bei der erstgenannten Methode, die auch bei Ermittelung der Kurven der Abb. 259—262 angewandt wurde, äußert sich der Schleier in einer Verminderung der maximalen Dichten.

[1] Einen Schwärzungsmesser für Papiere mit MARTENS-Polarisationsphotometer gab GOLDBERG (8, 65) an; s. auch KRÜGER (5).

Um die Wirkung von Entwicklungszeiten, die Schleier hervorrufen, zu demonstrieren, ist ein Papier des Veloxtyps bis zu 12 Minuten entwickelt worden (Abb. 264, s. JONES [97]). Bei diesen Messungen ist auf die unbelichtete, nicht entwickelte und fixierte Schicht als 0-Dichte bezogen worden. Daher zeigen die Dichten an der Schwelle der einzelnen Kurven einen starken Anstieg (im Gegensatz zu den nach der anderen Methode [s. oben!] bestimmten Dichten).

Der Schleier bewirkt eine Verringerung des γ-Wertes der Kurven. Abb. 265 zeigt die Abhängigkeit des γ-Wertes von der Entwicklungsdauer über die in diesem Fall extrem große Zeitspanne.

Kurve A in Abb. 265 läßt erkennen, wie der γ-Wert zunächst ansteigt, ein Maximum bei 1—2 Minuten erreicht und dann bei 3 Minuten wieder abnimmt. Der Schleier (Kurve B) beginnt bei der gleichen Entwicklungsdauer meßbar zu werden, bei der der γ-Wert der Kurven abzunehmen beginnt (3 Minuten).

Es ist vielfach behauptet worden, daß die Schwärzungskurven der Entwicklungspapiere keinen geraden Teil aufweisen. Demgegenüber zeigen die Kurven der Abb. 259—262, daß sehr wohl, und zwar in ausgesprochenem Maße, Entwicklungspapiere geradlinig verlaufende Schwärzungskurventeile haben können. Diese, allerdings nicht allgemein notwendige, doch für die Güte sehr wichtige Eigenschaft der Papiere, ist allein abhängig von dem entsprechend geleiteten Emulsionierungsprozeß.

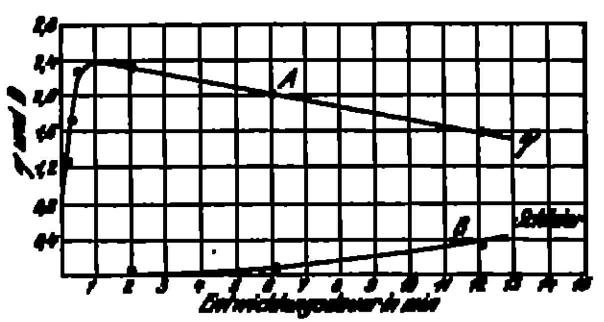


Abb. 265. Abhängigkeit des γ-Wertes der Schwärzungskurven eines Entwicklungspapieres bei Eintritt von Schleier (Veloxtyp, zu Abb. 264).

Als Resultat des vorstehenden Abschnitts ergibt sich, daß für die Entwicklungspapiere insbesondere bei sensitometrischen Untersuchungen bestimmte Entwicklungszeiten angewandt werden müssen, um einerseits konstante Verhältnisse zu haben und andererseits die Eigenschaften des Papieres für die Bildwirkungen voll auszunutzen. Diesen optimalen Entwicklungszeiten sind ziemlich enge Grenzen gesteckt, und zwar vor allem durch die Forderung, daß bei Positivschichten jeder Schleier zu vermeiden ist.

Die relativ zu den Negativschichten wesentlich kürzeren, zur Ausentwicklung notwendigen Zeiten bei den Papieren sind bedingt durch die Art der Unterlage. Bei dem durchlässigen Papier kann der Entwickler von beiden Seiten, bei Film und Platte nur von einer Seite in die Schicht eindringen.

108. Sensitometrische Begriffe und ihre zahlenmäßige Definition. Daten für diese Größen bei einigen technischen Papieren. Ein optisches Bild, wie es vom Auge oder von der photographischen Platte wahrgenommen wird, baut sich aus Helligkeitsdifferenzen auf. Die Helligkeitselemente grenzen aneinander und ergeben so ein mehr oder weniger kompliziertes System von Einzelheiten, das Bild. Dieses Bild des Objektes wird offenbar dann als richtig bzw. naturgetreu anerkannt werden, wenn die Helligkeitssprünge im Bild die gleichen sind wie im Objekt.

Zwei benachbarte Helligkeiten werden nach GOLDBERG (8, 3) „Helligkeitsdetail" genannt. Je verschiedener zwei solche Helligkeiten sind, desto ausgeprägter wird der Unterschied vom Auge empfunden. Die Funktion zwischen

Empfindung im Auge und Reiz (objektive Helligkeit) gibt das WEBER-FECHNERsche Gesetz[1] an, welches besagt:

Der Helligkeitsunterschied wird vom Auge immer dann als gleich empfunden, wenn das **Verhältnis** der Reize (objektiven Helligkeiten) konstant ist. Mathematisch dargestellt:

$$dE = K \cdot \frac{dH}{H},$$

wenn E die Empfindung, H die Helligkeiten und K die Konstante bedeuten,

oder integriert:

$$E_1 - E_2 = K \ln \frac{H_1}{H_2}$$

$$\Delta E = K \cdot \Delta \ln H .$$

In Worten: Die im Auge hervorgerufene Empfindungsdifferenz ist direkt proportional dem Logarithmus der tatsächlichen (photometrisch gemessenen) Helligkeitsdifferenz.

Diesen Tatsachen entsprechend, wird die Größe eines **Details** definiert als:

$$Dt = \lg \frac{H_1}{H_2} = \lg H_1 - \lg H_2$$

und ein **Helligkeitskontrast** als

$$\Delta = \frac{H_1}{H_2}.$$

Da ein Bild aus vielen nebeneinandergelagerten verschiedenen Details besteht, so ist ein wichtiges Charakteristikum für den Aufbau des Bildes die maximale und minimale in ihm vorkommende Helligkeit. Nach GOLDBERG (2, 8), (s. a. JONES [7, 196]), wird das Verhältnis

$$\lg \frac{H_{max}}{H_{min}}$$

als „**Objekt-Umfang**" bezeichnet. Es wird zwischen einem „subjektiven" und „objektiven" bzw. „wahren" Objektumfang unterschieden. GOLDBERG (2, 19 und 27) definiert noch einen „ausnutzbaren" Objektumfang, indem er berücksichtigt, daß durch das „Luftlicht" (durch Massenteilchen in Luft zerstreutes oder abgebeugtes Licht) und durch „Reflexlicht" vom Objektiv des Aufnahmeapparates der Objektumfang verringert wird (vgl. Tabelle 206, S. 374).

In einem Negativ oder Positiv können nun die Helligkeiten in Schwärzungs- bzw. Dichteeinheiten ausgedrückt werden. Die Helligkeit ist direkt proportional der Durchlässigkeit (Negativ) bzw. der Reflexion (Positiv). Da die Dichte eine logarithmische Funktion der Durchlässigkeit ist, so ist auch die Dichte eine logarithmische Funktion der Helligkeit. Ein Helligkeitskontrast bzw. ein Detail ($\lg H_1 - \lg H_2$) entspricht also einer Dichtedifferenz ($D_1 - D_2$).

Es kann nunmehr zu der Betrachtung übergegangen werden, wie die Schwärzungskurve der photographischen Materialien **Helligkeitsdifferenzen** wiedergibt.

In Abb. 266 sind drei verschiedene Schwärzungskurven gezeichnet. Wie ersichtlich, wird eine gegebene Belichtung, $\Delta \lg E$, also ein Detail zwischen den Punkten x und y von dem Material, welches durch die Kurve B charakterisiert ist, durch die Dichtedifferenz ΔD_2 wiedergegeben, während mit einem anderen

[1] Das WEBER-FECHNERsche Gesetz gilt nicht in unbeschränkten Grenzen. Untersuchungen hierüber von: NUTTING (5), BLANCHARD (1), REEVES (1). Für photographische Untersuchungen können die Abweichungen vernachlässigt werden.

Material (Kurve A) das gleiche Detail durch eine Dichtedifferenz ΔD_1 wiedergegeben wird. Das gleiche Detail, entsprechend $\Delta \lg E$, wird bei den Punkten m, n bei der Kurve B durch eine Dichtedifferenz ΔD_3 dargestellt, welche wesentlich kleiner ist als ΔD_2. Zwischen den Punkten m, n ist also offenbar die „Detailwiedergabe" geringer als zwischen den Punkten x, y. Ebenso ist die Detailwiedergabe an der gleichen Stelle (x, y) bei der Kurve A geringer als bei der Kurve B. Ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Detailwiedergabe an den verschiedenen Stellen einer Schwärzungskurve sowie für verschiedene Schwärzungskurven untereinander ist offenbar der Quotient

$$\frac{\Delta D}{\Delta \lg E} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dD}{d \lg E} = \operatorname{tg} \alpha .$$

Dieser Quotient entspricht der Neigung der Schwärzungskurve gegen die x-Achse in einem Punkt der Kurve (s. Abb. 266). Entsprechend der S-Form der Schwärzungskurve nimmt der Zahlenwert dieses Verhältnisses im unteren Teil der Kurve zu, bleibt dann im geraden Teil konstant, um schließlich im oberen Teil wieder abzunehmen. Die Kurve für die Werte von $\frac{dD}{d \lg E}$ ergibt die „Detailkurve" (Näheres s. S. 384).

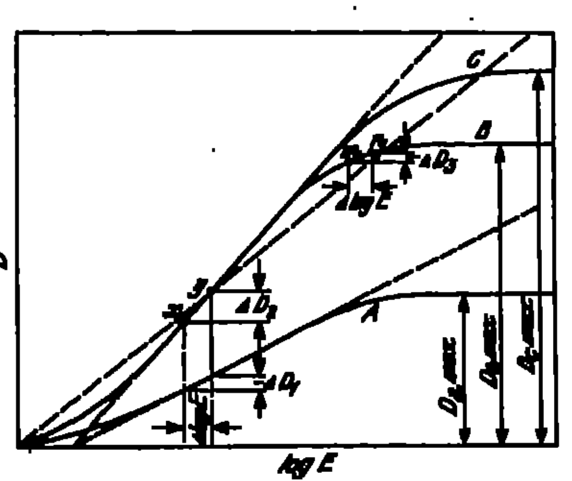


Abb. 266. Zur Erläuterung einiger mathematischer Begriffe. (Näheres s. Text.)

Dem durchschnittlichen Wert von $\frac{dD}{d \lg E}$ der Schwärzungskurve eines photographischen Materials entsprechen die Gradationsbezeichnungen der photographischen Papiere. Einen hohen Wert von $\frac{dD}{d \lg E}$, also die Wiedergabe einer kleinen Belichtungsdifferenz bzw. eines kleinen Details durch einen großen Schwärzungsunterschied, entspricht die Bezeichnung „hart arbeitend" oder „kontrastreich arbeitend", während die Wiedergabe einer großen Belichtungsdifferenz durch kleine Schwärzungsdifferenz durch „weich arbeitend" oder „kontrastarm arbeitend" charakterisiert wird. Zwischenstufen sind „normal" oder „mittel" arbeitende Papiere.

Die Detailkurve allein charakterisiert jedoch die Eigenschaften eines Papieres durchaus nicht vollständig. So gleichen sich z. B. die Kurven B und C in Abb. 266 in ihren $\frac{dD}{d \lg E}$-Werten. Da aber die maximale Dichte im Falle der Kurve C größer ist als im Falle B, so ist die Dichteskala (D_{max}) im Falle C größer, d. h. mit anderen Worten: Mit dem Material C ist es möglich, Objekte mit größeren Kontrasten zu reproduzieren. Dies gilt in gleichem Maße für das Negativ- wie für das Positivmaterial. Ist der Kontrast genügend klein, so ergeben natürlich Material B und C identische Bilder.

Um die Frage zu entscheiden, wieweit die praktisch bei den verschiedenen Objekten vorkommenden Kontraste durch die photographischen Materialien wiedergegeben werden können, ist ein Vergleich der Dichte- bzw. Expositions-

skalen mit den (photometrisch) gemessenen Objektumfängen der verschiedenen Aufnahmeobjekte notwendig. Zu diesem Zweck haben GOLDBERG (2, 49) und auch JONES (7, 196) die Objektumfänge verschiedener in der Praxis vorkommenden Objektgruppen gemessen. In Tabelle 206 sind Mittelwerte dieser Messungen zusammengestellt. Die Messungen GOLDBERGS erstrecken sich auch auf den subjektiven (vom Auge wahrgenommenen) und ausnutzbaren (gemessen auf der Mattscheibe des Aufnahmeapparates, vgl. oben).

Tabelle 206. **Mittlerer Objektumfang bei den in der Praxis am häufigsten vorkommenden Objektgruppen.**

Objekt	Wahrer Objektumfang		Subjektiver Objektumfang (GOLDBERG)	Ausnutzbarer Objektumfang (GOLDBERG)
	nach GOLDBERG	nach JONES		
Porträts	sehr groß	1,7—2	2	2
Landschaften mit Vordergrund und Aufnahmen im Freien	2—3	1,7	2	1—2
Offene Landschaften	sehr groß	2—3	1	1
Reproduktionen von Zeichnungen	0,6—1,2	—	(spielt keine Rolle)	wesentlich kleiner als der wahre Objektumfang
von Gemälden	1—1,5	—		
Gerichtliche Aufnahmen	0,1	—	(spielt keine Rolle)	0,1
Senkrechte Fliegeraufnahmen	1	—	—	0,6
Ballon- und schräge Fliegeraufnahmen	1—1,5	—	—	—

Nun ist aus den Kurven der Abb. 259—262 (s. auch Tabelle 208) und Abb. 112 (S. 175) ersichtlich, daß die technischen Papiere keine größeren Dichten als ca. 1,7, die technischen Negativmaterialien dagegen Dichten bis mindestens ca. 2,5 erreichen. Infolgedessen ist auch die Belichtungsskala bei den Negativmaterialien umfangreicher als bei den Positivmaterialien. Sie beträgt bei gut gradierten Negativschichten ca. 4,0, bei den Papieren dagegen höchstens 2,0. Es ist daher fast immer möglich, durch das **Negativmaterial** die ganze Helligkeitsskala eines Objektes, und zwar sogar durch den für die Wiedergabe bevorzugten geraden Teil der Schwärzungskurve, zu erfassen, wie ein Vergleich der Kurven der Abb. 112 mit den Zahlen der Tabelle 206 erkennen läßt.

Für die **Positivmaterialien** ist dies jedoch nicht der Fall. Es wird im allgemeinen notwendig sein, so viel wie möglich von der Belichtungsskala $(\lg E_{D_{max}} - \lg E_{Schwelle})$ der Papiere auszunutzen, um eine möglichst große Annäherung an die natürliche Wiedergabe des Objektes zu erzielen. Somit müssen auch die Kurventeile mit variablen Gradienten $\frac{dD}{d \lg E}$ für die Ausnutzung in Betracht gezogen werden. Dies darf jedoch wiederum nur in beschränktem Umfange geschehen, weil die Detailwiedergabe, sobald der Wert von $\frac{dD}{d \lg E}$ zu klein wird, zu schlecht wird. Die den ausnutzbaren Teil der Schwärzungskurve eingrenzenden Punkte (die „**kritischen Punkte**") a und b (Abb. 267) lassen sich nicht aus der Kurve ablesen. Ihre Festlegung hängt von dem einzelnen Papier und dem zugehörigen Negativ ab und ist Gegenstand der Darlegungen des Abschnittes Die „Wiedergabefähigkeit der Papiere". Vorläufig sollen als Grenzpunkte die dem

Wert $\frac{dD}{d\lg E} = 0{,}2$ entsprechenden Punkte angenommen werden. Die Neigung der Verbindungslinie dieser beiden Punkte a und b (Abb. 267) gegen die Abszisse wird zweckmäßig als **mittlerer γ-Wert** bezeichnet. Die durch die beiden Punkte eingegrenzte Belichtungsdifferenz sei die **ausnutzbare Belichtungsskala**, die eingegrenzte Dichtedifferenz sei die **ausnutzbare Dichteskala**.

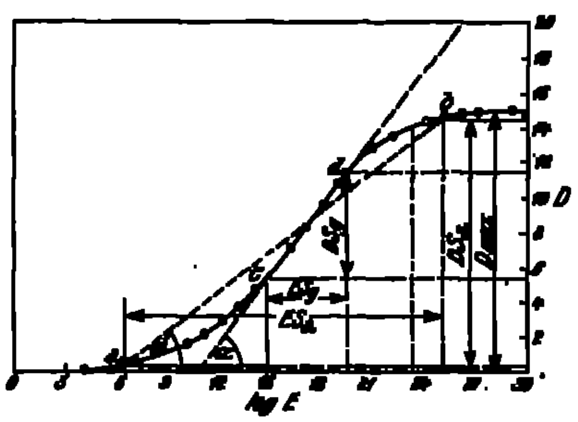


Abb. 267. Zur Erläuterung einiger sensitometrischer Begriffe. (Näheres s. Text.)

In Abb. 267 und 268 sind die oben erläuterten sensitometrischen Begriffe durch Bezeichnung der ihnen entsprechenden Kurvenabschnitte auf einer Schwärzungskurve anschaulich dargestellt.

Man erkennt in Abb. 267 in:

$DS_g = D_d - D_c$ die Dichteskala, welche dem geraden Teil der Kurve entspricht;
$DS_a = D_b - D_a$ die ausnutzbare Dichteskala;
$ES_g = \lg E_d - \lg E_c$ die Belichtungsskala, welche dem geraden Teil der Kurve entspricht;
$ES_a = \lg E_b - \lg E_a$ die ausnutzbare Belichtungsskala;
D_{max} die maximale Dichte (totale Dichteskala);
$\frac{DS_g}{ES_g} = \gamma$ den maximalen Gradienten $\frac{dD}{d\lg E} = \operatorname{tg}\alpha$;
$\frac{DS_a}{ES_a} = \Phi$ den „mittleren" Gradienten zwischen den „kritischen Punkten" a und b; $\Phi = \operatorname{tg}\alpha'$.

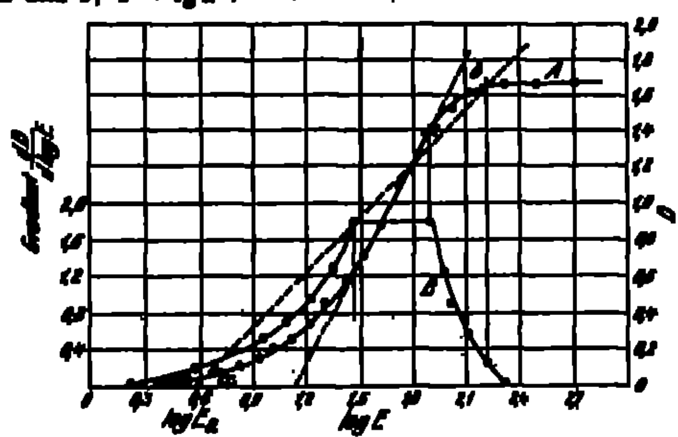


Abb. 268. Schwärzungskurve und zugehörige Kurve der ersten Ableitung $\left(\frac{dD}{d\lg E}\right)$.

In Abb. 268 stellt die Kurve B die Detailkurve dar. Sie enthält die zu den senkrecht unter oder über ihr befindlichen Schwärzungen der Schwärzungskurve A gehörigen Werte von $\frac{dD}{d\lg E}$. Zweckmäßig wird für die Gradientenwerte ein anderer Maßstab (s. linke Ordinate) als für die Dichte (s. rechte Ordinate) gewählt.

Die zum kritischen Punkt a gehörige Belichtung ($\lg E_a$) stellt der Definition des Punktes a entsprechend die geringste ausnutzbare Belichtungsstufe des Papieres dar. Es kann somit definiert werden:

$$\frac{1}{E_a} \text{ als die Empfindlichkeit (speed) des Papiers.}$$

Wie die Abb. 259—262 zeigen, ist die Lage des Punktes a, also die Empfindlichkeit, stark abhängig von dem Entwicklungsgrad des Papieres, auch wenn die Schwärzungskurve bereits ihre endgültige Form angenommen hat.

Durch die in Abb. 267 und 268 erläuterten Begriffe ist die Gradation und zum Teil auch die **Leistungsfähigkeit** eines Papieres bezüglich der Detailwiedergabe definiert. Jones (9, 617) hat für die von ihm untersuchten Papiere (Nr. 1—37) diese Daten ermittelt und zusammengestellt. Ein Auszug dieser Daten ist in Tabelle 208 wiedergegeben. Die laufenden Nummern in Spalte 1 bezeichnen die Papiersorte, deren weitere Eigenschaften wie Oberfläche, Untergrundfärbung usw. aus der Tabelle 207 zu entnehmen ist. Auf die Nummern dieser Tabelle werden auch sämtliche in später folgenden Tabellen enthaltenen Angaben über die von Jones untersuchten Papiere bezogen.

Aus den Daten der Tabelle 208 lassen sich einige allgemeine Eigenschaften der Papiere erkennen: **Erstens**: Der Wert der Dichteskala zwischen den Punkten der S-Kurve, bei denen $\frac{dD}{d\lg E} = 0{,}2$ ist (die vorläufige Festsetzung der kritischen Punkte a und b), ergibt sich mit geringen Abweichungen durch Abzug eines

Tabelle 207. Verzeichnis der Papiersorten, deren sensitometrische Daten in den folgenden Tabellen (208, 211, 212, 213 und 214) zusammengestellt sind. (Auszug aus den von Jones untersuchten Papiersorten.)

Nr.	Handelsname	Oberfläche	Dicke des Papiers	Färbung des Baryts	Härtebezeichnung
1	Azo A	Matt		Weiß	Weich
2					Hart
3					Hart ×
4	Azo E	Halbmatt		Weiß	Weich
5					Hart
6					Mittelhart
7					Hart ×
8	Azo F	Glänzend		Weiß	Hart
9					Weich
10					Mittelhart
11					Hart ×
14	Velox	Karbon (matt)		Weiß	Spezial (weich)
15					Regular (normal)
16	Velox	Velvet		Weiß	Spezial
17					Regular
18	Velox	Glänzend		Weiß	Spezial
19					Regular
20	Velox	Velvet		Weiß	Spezialporträt
21	Velox	Velvet		Weiß	Kontrast (extra-hart)
22	Iris Artura A	Halbmatt		Weiß	Weich
23	Iris Artura B	Glattmatt		Creme (Chamois)	
24	Iris Artura D	Rauhmatt		Weiß	
30	Artura Carbon Black	Matt		Weiß	Mittel
31		Studio Spezial			
32		Glänzend			
33	Bromidpapiere	Glatt		Weiß	Weich (normal)
34		Velvet		Weiß	
35		Rauh		Buff (Elfenbein)	

Tabelle 208. **Sensitometrische Konstanten einiger Papiersorten.**
(Nach Jones, nähere Bezeichnung der Papiere s. Tabelle 207.)

Nr.	D_{max}	Dichteskala		Expositionsskala		γ-Werte		Relative Empfindlichkeit (E_r)
		Zwischen $\frac{dD}{d\lg E} = 0{,}2$	Für den geraden Teil der S-Kurve	Zwischen $\frac{dD}{d\lg E} = 0{,}2$	Für den geraden Teil der Kurve	Für den geraden Teil der S-Kurve	mittlere	
1	1,15	1,07	0,53	1,65	0,63	0,63	0,58	350
2	1,19	1,12	0,58	1,74	0,62	0,94	0,64	870
3	1,29	1,17	0,56	1,20	0,27	2,07	0,97	1540
4	1,40	1,24	0,67	1,79	0,77	1,13	0,75	270
5	1,40	1,26	0,55	1,60	0,40	1,27	0,80	410
6	1,48	1,42	0,71	1,43	0,31	2,29	0,99	625
7	1,41	1,37	0,62	1,29	0,24	2,62	1,06	970
8	1,52	1,47	0,75	1,67	0,56	1,24	0,83	300
9	1,60	1,52	0,72	1,61	0,39	1,27	0,85	750
10	1,67	1,61	0,83	1,54	0,35	2,37	1,05	880
11	1,70	1,67	0,75	1,26	0,24	3,12	1,29	1220
14	1,23	1,18	0,49	1,61	0,35	1,40	0,78	200
15	1,21	1,17	0,55	1,32	0,32	1,67	0,89	650
16	1,50	1,46	0,55	1,71	0,29	1,69	0,85	165
17	1,40	1,37	0,43	1,24	0,19	2,26	1,10	690
18	1,55	1,51	0,90	1,33	0,40	2,25	1,09	200
19	1,55	1,52	0,79	1,12	0,30	2,03	1,36	760
20	1,16	1,12	0,65	1,45	0,55	1,18	0,77	160
21	1,52	1,49	0,90	0,93	0,28	2,21	1,60	1100
22	1,50	1,45	0,95	1,59	0,77	1,22	0,91	1320
23	1,21	1,15	0,72	1,65	0,78	0,94	0,70	1200
24	1,22	1,17	0,55	1,68	0,60	0,92	0,70	1060
30	1,23	1,20	0,54	1,65	0,52	1,01	0,65	15
31	1,36	1,30	0,55	1,74	0,47	1,17	0,75	25
32	1,40	1,33	0,76	1,66	0,62	1,22	0,79	30
33	1,16	1,09	0,71	1,72	0,82	0,86	0,63	0,70
34	1,52	1,46	0,80	1,79	0,67	1,19	0,84	0,95
35	1,23	1,20	0,58	1,83	0,51	1,14	0,66	0,50

konstanten Wertes von D_{max}. Dies rührt daher, daß erstens der Dichtewert bei dem kritischen Punkt *a* (vgl. Abb. 259—262) für alle Papiere ziemlich konstant ist. Er beträgt 0,04 mit einer mittleren Abweichung von 0,007 für alle Papiere der Tabelle 207. Zweitens ist auch die Differenz $D_{max} - D_b$ (D_b = Dichte bei dem kritischen Punkt *b*) für alle Papiere weitgehend konstant. Sie beträgt 0,2 im Mittel. Es ergibt sich infolgedessen die empirische Beziehung:

$$DS = D_{max} - 0{,}06$$

(wenn DS die Dichteskala zwischen den Punkten *a* und *b*).

Demnach kann für die meisten Papiere die Dichteskala für die kritischen Punkte *a* und *b*, wenn diese durch den Wert $\frac{dD}{d\lg E} = 0{,}2$ definiert sind, allein aus der maximalen Dichte, ohne Kenntnis der S-Kurve berechnet werden. Das gleiche gilt für die Dichten selbst bei den Punkten *a* und *b*.

Die vorstehend erläuterten sensitometrischen Begriffe lassen sich sämtlich aus der Schwärzungskurve ableiten. Die Leistungsfähigkeit des Papieres bezüglich seiner Kopierfähigkeit eines Negativs ist jedoch aus den gegebenen Zahlen (Tabelle 208) noch nicht zu ersehen. Dazu waren weitere Untersuchungen notwendig, welche im Abschnitt „Die Wiedergabefähigkeit der Papiere" zusammenfassend dargelegt sind. Zunächst soll gezeigt werden, wie die Schwärzungskurven des Negativmaterials und Positivmaterials aufeinander abgestimmt sein müssen, damit ein naturgetreues Bild des Aufnahmeobjektes erhalten wird.

109. Die sensitometrischen Bedingungen für die naturgetreue Wiedergabe eines Objektes durch den photographischen Prozeß. Bei der idealen Detailwiedergabe sollen die (positiven) Bilder die gleiche Helligkeitsabstufung zeigen wie das aufgenommene Objekt. Da kein photographisches Material die Helligkeiten bzw. Belichtungen durch proportionale Schwärzungen wiedergibt — denn die Schwärzungskurve hat eine *S*-Form und verschiedene Neigung gegen die lg *E*-Achse —, so wird die Helligkeitsabstufung von den photographischen Materialien verzerrt. Die photographische Bildherstellung geht jedoch über das Negativ, von dem erst das Positiv erhalten wird. Bei der Entstehung des Positivs überlagern sich also zwei Schwärzungskurven: die des Negativmaterials und die des Positivmaterials. Es sollte deshalb möglich sein, die Verzerrungen der Helligkeitswerte, welche die eine Schicht (*S*-Kurve) verursacht, durch entsprechende Gradation (*S*-Kurve) der anderen Schicht auszugleichen. Da das Negativ das primäre ist, muß sich das Positivmaterial an das Negativ angleichen, das heißt also: Die Schwärzungskurve des Positivmaterials muß so beschaffen sein, daß sie die Verzerrungen der Helligkeitswerte, wie sie durch die Negativschicht hervorgerufen werden, aufhebt.

Abb. 269. Zur Erläuterung der idealen Helligkeitswiedergabe. (Skizze vgl. Text.)

Neben einer Reihe anderer Methoden[1] dürfte die graphische Darstellung des Problems der idealen Detailwiedergabe, wie sie JONES (7, 199; 4, 48) gegeben hat, am anschaulichsten sein. Durch Abb. 269 wird die Methode erläutert.

Auf der Linie o X werden die Logarithmen der Helligkeiten des aufgenommenen Objekts aufgetragen. Die drei Punkte a_0, b_0 c_0 auf dieser Skala mögen drei Helligkeiten des Objektes entsprechen; und zwar soll a_0 die kleinste und c_0 die größte Helligkeit darstellen; $c_0 - a_0$ ist daher der Objektumfang. Im Quadranten II wird dann die Schwärzungskurve des Negativmaterials (A) gezeichnet; $y' \rightarrow y'x$ trägt die logarithmische Expositionsskala, y' o trägt die Dichteskala. Die Expositionsskala ist so anzulegen, daß den Helligkeitswerten auf der Linie o X die Belichtungen bei der sensitometrischen Ermittelung der Schwärzungskurve des Negativmaterials entsprechen.

Wenn K die Konstante ist, welche die Helligkeit B_0 im Objekt mit der auf der Mattscheibe (mit der auf die Schicht fallenden Intensität) J_s verbindet, so gilt:

$$B_0 \cdot K = J_s .$$

[1] Literatur über die Arbeiten, welche die ideale Detailwiedergabe (Tone reproduction) behandeln, ist bereits auf S. 367 gegeben.

Weiter ist $E_e = J_e \cdot t_e$, wenn t_e die Expositionszeit darstellt. Aus beiden Gleichungen folgt:

$$t_e = \frac{E_e}{B_0 \cdot K} .$$

oder

$$\lg t_e = \lg E_e - (\lg B_0 + \lg K) .$$

Die Belichtungszeiten, die zur Ermittlung der S-Kurve A angewandt werden müssen, sind somit bekannt, vorausgesetzt, daß die Konstante K bekannt ist. K ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem objektiven bzw. wahren Objektumfang und dem (auf der Mattscheibe) erscheinenden ausnutzbaren Objektumfang. Hierüber hat GOLDBERG (9, 20) umfangreiche Versuche angestellt.

Wird nun die Schwärzungskurve A auf ein Papier kopiert, so gelten folgende Beziehungen:

Ist J_0 die Intensität, welche während der Kopierzeit auf das Negativ fällt, so wird bei der Dichte D die Intensität J_y durchgelassen. Also

$$D = \lg \frac{J_0}{J_y}$$

$$\lg J_y = \lg J_0 - D .$$

Da J_0 eine Konstante ist, ergibt eine Differentiation die Gleichung:

$$\delta \lg J_y = - \delta D .$$

Ein Intervall auf der Skala für die durchgelassene Intensität entspricht also dem gleichen Intervall mit umgekehrten Vorzeichen auf der Skala für die kopierenden Dichten der S-Kurve A. Durch diese Beziehung ist der Zusammenhang zwischen kopierender Dichte der Negativkurve A und der logarithmischen Expositionsskala der Positivkurve gegeben. Diese wird sinngemäß längs $X' - o' y'$ aufgetragen, während längs $y' - y' o'$ die Skala für die auf dem Papier erscheinenden Dichten eingezeichnet wird. Im Quadranten III entsteht so die S-Kurve B als positive Kopie der Negativkurve A.

Die Lage der Kurve B im Koordinatensystem wird bestimmt durch die Beantwortung der Frage: Durch welchen Wert D'_p (auf dem Positiv) soll eine Dichte D_n (des Negativs) wiedergegeben werden? Für den Punkt a_0 zum Beispiel, der dem höchsten Helligkeitswert im Objekt entspricht, werden vom Auge unter günstigen Beleuchtungsbedingungen noch Helligkeitsunterschiede von 2% wahrgenommen. Dies entspricht einer Durchlässigkeit bzw. Reflexion von ca. 98%, die wiederum einer Dichte von ca. 0,008 entspricht. Sollen im Positiv diese Verhältnisse ebenfalls vorherrschen, so muß die Kurve B so gelegt werden, daß eine Horizontale durch $D'_p = 0{,}008$ die Kurve A im Punkt a_0 schneidet, der je seinerseits wieder der Helligkeit a_0 im Objekt entspricht.

Längs der Linie $o X'$ wird nun eine Skala in entgegengesetzter Zählrichtung zu der logarithmischen B_x-Skala aufgetragen. Die Skala $o X'$ gibt die Reflexionskoeffizienten auf dem Positiv bei den einzelnen Belichtungsstufen an.

Es sei R_0 der Reflexionskoeffizient einer Fläche des Positivs (Papiers), welche keine Belichtung erhalten hat, R'_p der Reflexionskoeffizient einer Papierfläche mit der Belichtung e. Dann ergibt sich für die absolute Helligkeit (R_p) auf dem Positiv — denn die D'_p-Werte stellen nur relative Werte dar — folgende Beziehung:

Es sei

$$\lg R'_p = - D'_p ,$$

dann ist

$$R'_p \cdot R_0 = R_p$$

oder

$$\lg R_p = \lg R_b - D'_p .$$

Diese absoluten Reflexionskoeffizienten der verschieden geschwärzten Positivflächen werden auf der Linie $o\,X'$ so aufgetragen, daß sich die Werte von R_p und D'_p gemäß dieser Gleichung entsprechen.

Die Punkte a_p, b_p und c_p der Kurve B werden auf die logarithmische R_p-Skala projiziert.

Die Helligkeit B einer Fläche wird durch ihren Reflexionskoeffizienten (R) und die auffallende Lichtintensität J folgendermaßen definiert.

$$B = J \cdot R ,$$
$$\lg B = \lg J + \lg R .$$

Ist die J_p die Beleuchtung des Positivs während der Betrachtung, so wird die Helligkeit einer Fläche im Bild ($B_{w\,r}$) folgendermaßen erhalten:

$$\lg B_{w\,r} = \lg R_p + \lg J_p .$$

Die Helligkeiten (J_p) in den Punkten a'_p, b'_p und c'_p können somit für jede beliebige Beleuchtung, in der das Positiv betrachtet wird, bestimmt werden. Auf der Linie $o\,X'$ wird jetzt eine logarithmische Skala so aufgetragen, daß für korrespondierende Punkte auf ihr ($B_{w\,r}$-Werte) und der logarithmischen R_p-Skala die Beziehung besteht:

$$\lg B_{w\,r} = \lg R_p + \lg J_p .$$

Oder, wenn die Helligkeiten auf dem Objekt (B_0) und dem Bild (Positiv) gleich sein sollen:

$$\lg B_0 = \lg B_{w\,r} = \lg R_p + \lg J_p ,$$
$$\lg J_p = \lg B_0 - \lg R_p ,$$

wobei logarithmische B_0- und logarithmische R_p-Werte für einander entsprechende Punkte auf Objekt und Bild sind (wie z. B. die Punkte b_0 und b'_p).

Um nunmehr die „Wiedergabe"-Kurve zu erhalten, müssen die Werte des Bildes (Kurve B) mit den ursprünglich darzustellenden Werten (B_0) verglichen werden. Zu diesem Zweck werden die Punkte $a_{w\,r}$, $b_{w\,r}$ und $c_{w\,r}$ auf die Linie $o\,y$ übertragen. Dies geschieht am einfachsten, indem im Quadranten IV eine unter 45° gegen $o\,X'$ geneigte und durch o laufende Gerade gezogen wird und über diese — wie in Abb. 269 angedeutet ist — die Punkte von $o\,X'$ auf $o\,y$ projiziert werden.

Jetzt stehen sich die Helligkeiten im Objekt (auf der Abszisse $o\,X$) den Helligkeiten im Bild (auf der Ordinate $o\,y$) gegenüber. Es ergeben sich — wie in Abb. 269 leicht zu erkennen ist — die Punkte für die „Wiedergabekurve" D.

Wird nun durch den Punkt auf der $\lg B_{w\,r}$-Skala (auf $o\,y$), wo $\lg B_{w\,r} = a_0$ (der kleinsten Helligkeit im Objekt) ist, eine Parallele zu $o\,X$ gezogen, so stellt diese Linie ($e\,M$) die absolute x-Achse und $e\,y$ die absolute y-Achse für die Wiedergabekurve D dar.

Die gerade Linie durch e, unter einem Winkel von 45° gegen $e\,M$ geneigt, ist schließlich die Kurve (W) für die ideale Wiedergabe des Objektes, denn sie erfüllt die Bedingung: Jede Helligkeit im Objekt entspricht der gleichen Helligkeit im Bild ($B_0 = B_{w\,r}$). Sie stellt also die ideale Bildwiedergabe und somit die Erfüllung der beiden für die Sensitometrie so wichtigen Teilforderungen dar:

1. Der Objektumfang ($D_{max} - D_{min}$; $c_0 - a_0$) ist im Bild unverändert.

2. Die Abstufung (Detailwiedergabe) innerhalb dieses Objektumfanges ist im Bild und Objekt die gleiche.

Ein Vergleich zwischen der Kurve der idealen (W) und der praktischen (D) Wiedergabe ergibt folgende mathematische Beziehungen:

Der Gradient der Kurve A, das Charakteristikum für das Negativmaterial, ist gegeben durch

$$G_n = \frac{dD_n}{d \lg E_n}.$$

Da

$$d \lg E_n = d \lg B_0 \qquad \text{(vgl. Abb. 269)}$$

folgt:

$$G_n = \frac{dD_n}{d \lg B_0}.$$

Weiter ist der Gradient für die S-Kurve (B) des Positivmaterials:

$$G_p = \frac{D'_p}{d \lg E_p}$$

und für die Wiedergabekurve (D)

$$G_{wr} = \frac{d \lg B_{wr}}{d \lg B_0}.$$

Für die Skalen auf $X' - x'y'$ und $X - y'x$ galt:

$$d \lg E_p = -d D_n.$$

Ebenso:

$$d \lg B_{wr} = -d D'_p = d \lg B_p.$$

Daraus folgt für G_n:

$$G_n = -\frac{d \lg E_p}{d \lg B_0}$$

und für G_p:

$$G_p = -\frac{d \lg B_{wr}}{d \lg E_p}.$$

Also:

$$G_n \cdot G_p = \left(-\frac{d \lg E_p}{d \lg B_0}\right)\left(-\frac{d \lg B_{wr}}{d \lg E_p}\right) = \frac{d \lg B_{wr}}{d \lg B_0} = G_{wr}$$

$$G_n \cdot G_p = G_{wr}. \tag{1}$$

Für die ideale Wiedergabe muß sein

$$G_{wr} = 1{,}0\,,$$

also auch

$$G_n \cdot G_p = 1. \tag{2}$$

Diese Bedingung kann entweder dadurch erfüllt werden, daß sowohl G_n als auch G_p gleich 1 ist; oder aber dadurch, daß sich die Abweichungen beider Größen von 1 so kompensieren, daß das Produkt aus beiden Größen 1 ist.

In der Praxis wird nur der letzte Fall möglich sein, da die Wiedergabe durch Negativmaterial und Positivmaterial niemals in je einer geraden, unter 45° geneigten Kurve erfolgen wird.

Ist $G_n \cdot G_p$ größer als 1, so wird eine bestimmte Helligkeitsdifferenz im Objekt durch eine g r ö ß e r e Helligkeitsdifferenz im Positiv wiedergegeben. Die Kontraste werden im Bild also vermehrt. Das umgekehrte ist der Fall, wenn $G_n \cdot G_p < 1$.

Als Maß für die Abweichungen der praktischen Wiedergabe (Kurve D) von der idealen (Kurve E) kann die Abweichung des Verhältnisses $G_{wr} : G_i$ vom Wert 1 gelten. Da

$$G_i = 1 \text{ (Kurve } E\text{)}$$

und

$$G_{wr} = \frac{d \lg B_{wr}}{d \lg B_0}$$

gilt, so ist

$$\frac{G_{wr}}{G_s} = \frac{d \lg B_{wr}}{d \lg B_s}.$$

Also die Abweichungen von der idealen Wiedergabe:

$$\Delta = 1 - \frac{G_{wr}}{G_s} = 1 - \frac{d \lg B_{wr}}{d \lg B_s}. \tag{3}$$

Werden nur die geraden Teile der *S*-Kurven vom Negativmaterial und Positivmaterial benutzt, so sind in den vorstehenden Ableitungen die Gradienten $\frac{d \lg D}{d \lg E}$ durch die γ-Werte der Materialien zu ersetzen. Insbesondere geht (1) über in

$$\gamma_n \cdot \gamma_p = \gamma_{wr} \text{ (für die praktische Wiedergabekurve)} \tag{4}$$

und (2) in:

$$\gamma_n \cdot \gamma_p = 1 \text{ (für die ideale Wiedergabekurve)} \tag{5}$$

In den vorstehenden Darlegungen ist zwecks Vereinfachung bisher ein Faktor vernachlässigt: Es muß noch in Betracht gezogen werden, daß die Adaption des Auges von dem Beobachter beim Betrachten des Objektes und des Bildes verschieden ist, daß also das Auge vielleicht für Helligkeitsunterschiede in beiden Fällen verschieden empfindlich ist.

Es läßt sich jedoch zeigen, daß in den Fällen, wo die Mittelwerte von B_0 und B_{wr} innerhalb der Grenzen von 3,2 Millilambert und ca. 166 Millilambert liegen, die Adaption des Auges keine Rolle spielt. Die angegebenen Grenzen sind bestimmt durch den geraden Teil der Adaptionskurve (Empfindung in Abhängigkeit von $\lg B$; Empfindung : Ordinate; $\lg B$: Abszisse). — Für diese Fälle gelten die oben gewonnenen Beziehungen, vor allem (1) und (2), unverändert.

Ist dagegen die Helligkeit des Objektes (B_0) sehr groß, das betrachtende Auge somit relativ unempfindlich für Helligkeitsunterschiede, die Beleuchtung des Positivs (Bildes) schwach, somit das betrachtende Auge relativ empfindlich für Helligkeitsunterschiede, so ist der subjektive Eindruck von Bild und Objekt, auch wenn Bild und Objekt in maximalem Kontrast und Abstufung übereinstimmen, verschieden. Im vorliegenden Falle tritt eine Erniedrigung der Kontrastwirkung im Bild auf, weil hier mehr Zwischenstufen gesehen werden als im Objekt. Aus diesen Erwägungen folgt, daß das ideale Bild eines brillanten, sehr hellen Objektes bei schwacher (Lampenlicht-) Beleuchtung an Kontrastwirkung für das Auge verliert. Als naturgetreu wird das Bild vom Auge unter diesen Bedingungen empfunden, wenn im Bild die Helligkeitsabstufung etwas steiler als im Objekt ist.

Die obige Gleichung (1) geht mit Einbeziehung des subjektiven Betrachtungsfaktors

$$G_b = \frac{d \lg B_s}{d \lg B_{wr}},$$

wobei B_s die empfundene Helligkeit bei Betrachtung des Objekts,
B_{wr} die empfundene Helligkeit bei Betrachtung des Bildes ist,

über in:

$$G_n \cdot G_p \cdot G_b = G_{wr}.$$

Die Gleichung (4) geht über in:

$$\gamma_n \cdot \gamma_p \cdot \gamma_b = \gamma_{wr},$$

wobei γ_b der subjektive Faktor entsprechend G_b ist.

110. Die Anpassung von Negativ- und Positivmaterial zur Erzielung der besten Bildwirkung. — Die Charakterisierung der Wiedergabefähigkeiten eines

Papieres. Um festzustellen, welchen Bedingungen ein Papier genügen muß, um von einem Negativ einen guten Abzug zu liefern, wird bisher allein die statistische Methode angewandt: Von einem Negativ werden mit verschiedenen Papieren Abzüge gemacht und von einer Reihe von Beobachtern die besten Abzüge bezeichnet. Es werden dann die Beziehungen zwischen den sensitometrischen Eigenschaften des Negativs und Positivs verglichen, um die Abstimmung bzw. Eignung der beiden Materialien auf- bzw. füreinander möglichst zahlenmäßig definieren zu können.

Zu besprechen sind die Ergebnisse von GOLDBERG und von JONES. **Beide** Autoren wandten zwar die **statistische** Methode zur Feststellung des besten Positivs von einem gegebenen Negativ an, doch charakterisieren sie die **Wiedergabefähigkeit** der Papiere auf **verschiedene** Methoden bzw. durch verschiedene Begriffe.

Die Methode von GOLDBERG (*2*, 67ff.) **(Detailplatte).** GOLDBERG benutzt vornehmlich die Detailkurve (s. Abb. 268) zur Charakterisierung der Wiedergabefähigkeiten eines Papieres. Da die Detailkurve aus der Schwärzungskurve, besonders an den durchgebogenen Enden der *S*-Kurve, nur schwierig und ungenau zu bestimmen ist und außerdem nur schwer zu erklärende Differenzen zwischen der aus der *S*-Kurve berechneten Detailkurve und der tatsächlichen Detailwiedergabe auftraten, schritt GOLDBERG zur direkten experimentellen Ermittelung der Detailkurve mit Hilfe der **Detailplatte.**

Die Detailplatte besteht aus einem Schwärzungskeil (GOLDBERG-Keil), über den eine zu der Richtung seines Dichteanstiegs des Keils senkrecht verlaufende zweite Dichteskala liegt. Diese zweite Skala besteht aus regelmäßig angeordneten, diskreten (d. h. voneinander durch Zwischenräume getrennten) Quadraten, deren Dichten in einer Richtung keilförmig ansteigen. (Jedes Quadrat für sich hat eine gleichmäßige Schwärzung.)

In einem solchen System sind Dichtesprünge (Details) jeder Größe vorhanden. Dem Auge, welches eine Detailplatte in der Durchsicht betrachtet, sind nur die Details, welche innerhalb der Unterschiedsschwelle liegen, sichtbar. Die Begrenzung dieser sichtbaren Details bildet die Kurve für die Adaptionskurve, wie sie z. B. von KÖNIG ermittelt wurde. (Ordinate: Unterschiedsschwellen; Abszisse: Logarithmus der Helligkeit.)

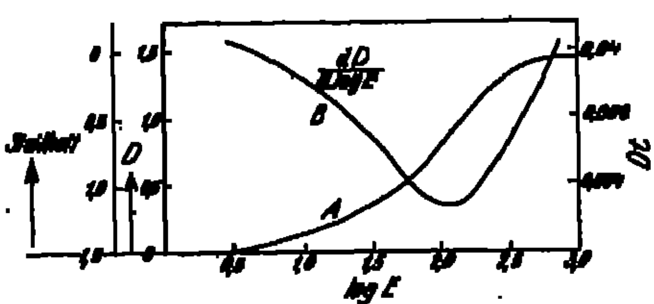


Abb. 270. Schwärzungskurve und zugehörige Kurve der ersten Ableitung $\left(\frac{dD}{d\lg E}\right)$; Maßstab für die $\frac{dD}{d\lg E}$-Werte links (Steilheit); rechts Maßstab für die bei den entsprechenden $\frac{dD}{d\lg E}$-Werten vom Material sichtbar wiedergegebenen minimalen Details (Helligkeitsdifferenzen). (Nach GOLDBERG.)

Wird eine solche Detailplatte auf ein lichtempfindliches (Positiv- oder Negativ-) Material kopiert, so bilden sich die Helligkeitsdifferenzen der Detailplatte, soweit das Material dazu imstande ist (vgl. die minimalen wiedergegebenen Details der rechten Ordinate nach Abb. 270), auf der Schicht ab. Die Begrenzung der Wiedergabe stellt die Detailkurve für die untersuchte lichtempfindliche Schicht dar. Die Detailkurve kann direkt auf der Kopie gezogen werden.

Die so erhaltenen, direkt bestimmten Detailkurven weichen von den aus den Schwärzungskurven ermittelten erheblich ab. In Abb. 270 stellt Kurve *A* die Schwärzungskurve eines Papieres dar; *B* ist die aus *A* gewonnene Kurve für die

Werte $\frac{dD}{d\lg E}$. Kurve C in Abb. 271 ist die mit der Detailplatte bestimmte Detailkurve.

Um die Bedingungen festzustellen, denen die Detailkurve eines Papieres genügen muß, wenn es von einem Negativ einen guten Abzug liefern soll, wurden von einem Negativ Abzüge mit verschiedenen Papiersorten gemacht, der beste Abzug nach der statistischen Methode ermittelt und von dem entsprechenden Papier mit der Detailplatte bei der gleichen Exposition und Entwicklung, wie sie zur Herstellung des Abzuges angewandt worden war, die Detailkurve ermittelt.

Für die Bildwirkung ist die Wiedergabe von Einzelheiten in den Stellen größter Helligkeiten und größter Schatten besonders wichtig. Da bei den Papieren möglichst viel von der Belichtungsskala der Schwärzungskurve ausgenutzt werden muß (Objektumfang), die Detailwiedergabe in den durchgebogenen Teilen der S-Kurve, also den Lichtern und Schatten der Kopie entsprechend, nach den Werten $\frac{dD}{d\lg E} = 0$ zu immer schlechter wird, so sind die Begrenzungspunkte (a und b) für die ausnutzbare Belichtungsskala (s. Abbildung 267, S. 375) festzulegen. Sie werden bestimmt durch die Grenze der für die Lichter und Schatten der Kopie noch eben angängigen Detailwiedergabe.

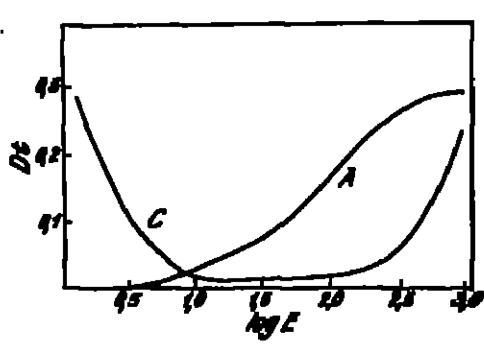


Abb. 271. Schwärzungskurve (A) und zugehörige Detailkurve (C), mit der Detailplatte (nach Goldberg) ermittelt.

Die strengen Anforderungen sind nach Goldberg (*9*, 8):

1. in den hellen Objektstellen: Wiedergabe von Minimaldetails von 5% ($D_t = 0{,}02$);

2. in Stellen mittlerer Helligkeit des Objekts: Wiedergabe von Minimaldetails von 10% ($D_t = 0{,}04$);

3. in dunklen Stellen (Schatten) des Objekts: Wiedergabe von Minimaldetails von 25% ($D_t = 0{,}1$).

Die statistischen Versuche mit der Detailplatte ergaben, daß es im allgemeinen noch genügt, wenn in den Lichtern Details von 10% ($D_t = 0{,}04$) wiedergegeben werden. An dem Punkt der S-Kurve, wo die Detailwiedergabe diesen Anforderungen entspricht, liegt der Punkt a, der untere Grenzpunkt für den ausnutzbaren Teil der S-Kurve. Die dem Punkt a entsprechende Schwärzung darf nicht größer als ca. 0,1 sein, da sonst die Weißen im Bild grau erscheinen.

Für die Schatten muß an der Forderung der Wiedergabe von Details von 25% bzw. 0,1 festgehalten werden. Eine Verminderung der Anforderungen für die Detailwiedergabe in den Schatten ergibt sich jedoch durch die Annahme von Goldberg, daß in einer photographischen Schwarz-weiß-Kopie höhere Dichten als ca. 0,9 im allgemeinen zwecklos sind, da das Auge kleine Flächen mit der Schwärzung 0,9, besonders wenn sie sich neben hellen Stellen befinden, als völlig schwarz empfindet. Praktisch wird daher (nach Goldberg) im allgemeinen nur die der Schwärzungsdifferenz 0,9 entsprechende Belichtungsskala gebraucht. Die Schwärzungsdifferenz 0,9 dürfte von jedem guten Papier innerhalb der kritischen Punkte a und b (vgl. Abb. 259—262) erreicht werden. Die $\Delta D = 0{,}9$ entsprechende Belichtungsskala heißt **Kopierumfang**. Wie in Abb. 272 er-

läutert wird, ist der Kopierumfang ein Maß für die Steilheit des Papieres. Für die meisten Papiere, deren maximale Dichte größer ist als 0,9, bleibt ein Stück Belichtungsskala unbenutzt. Die Differenz

Ausnutzbare Belichtungsskala — Kopierumfang

heißt Anpassungsfähigkeit des Papieres. Dieser Begriff sagt aus, wie weit ein Papier für Negative verschiedenen Dichteumfangs ($D_{max} - D_{min}$) verwendet werden kann, ohne daß unbrauchbare Kopien entstehen.

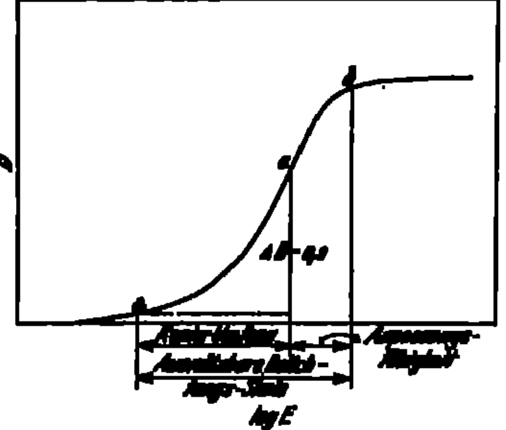


Abb. [illegible]. Zur Erläuterung der Begriffe „Kopierumfang" und „Anpassungsfähigkeit".

In Tabelle 209 sind für verschiedene Papiersorten Kopierumfang und Anpassungsfähigkeit verzeichnet.

Um die obige Annahme, daß die Schwärzung 0,9 bereits als völlig schwarz vom Auge empfunden wird, verständlich zu machen, seien die Schwärzungen einiger schwarzer Flächen (auch Albedo-Werte genannt) angeführt (vgl. z. B. für schwarzes Papier Tabelle 210).

Tabelle 209. Kopierumfang und Anpassungsfähigkeit von verschiedenen Papiersorten nach Goldberg (6, 76); (s. auch Tabelle 228, S. 421).

Papiersorte	Kopierumfang	Anpassungsfähigkeit
Pigmentpapier, schwarz	2,2	0,8
Mattalbumin, Platintonung	1,7	0,5
Zelloidinpapier, glänzend	1,2	0,7
„ matt	1,3	0,5
Bromsilberpapier, matt	1,5	0,4
„ halbmatt	1,4	0,4
Gaslichtpapier, weich, halbmatt	1,3	0,6
„ normal, glänzend	0,9	0,4
„ hart, glänzend	0,7	0,4

Die Methode von Jones (*7—11*). Die Wiedergabefähigkeit eines photographischen Materials ist — wie auch schon auf S. 372ff. hervorgehoben wurde und zum Teil auch in den Begriffen „Kopierumfang" und „Anpassungsvermögen" (s. oben) enthalten ist — von zwei Faktoren abhängig:

1. von der ausnutzbaren Dichteskala;

2. von der Detailwiedergabe

Denn diese beiden Daten bestimmen einerseits die Wiedergabe der maximalen und minimalen Helligkeiten (Dichteskala) und andererseits die Wiedergabe der Helligkeitsabstufung. (Detailwiedergabe)

Tabelle 210 (s. Goldberg [9, 12]). Albedo-Werte einiger praktisch häufig gebrauchter Flächen.

Flächenart	Albedo $\left(\lg \frac{J\ \text{auffallend}}{J\ \text{reflektiert}}\right)$
Kreidepapier, matt	0
Weiße Leinwand	0,1
Schwarzes Packpapier	0,9—1,1 (!)
Schwarzer Buchdruck	1,0
Schwarze Tusche	1,7
Schwarzes Tuch	1,6—1,8
Schwarzer Samt	1,8—2,3

im Bild. Die mehr oder weniger naturgetreue Wiedergabe des maximalen Helligkeitsunterschiedes und der Abstufung des Objektes bedingen die Güte der Wiedergabe des Objektes, d. h. des Bildes.

Die Wiedergabefähigkeit (W) (s. Jones [7, 190]) eines Materials kann also definiert werden:

$$W = f\ (\text{Dichteskala, Detailwiedergabe}),$$

wobei gelten

$$\text{Dichteskala} = DS = f_1\ (D_{\max} - D_{\min})$$

und

$$\text{Detailwiedergabe} = \tau = f_2\left(\frac{dD}{d \lg E}\right).$$

Um die Funktion der Dichteskala auszuwerten, wird das Weber-Fechnersche Gesetz herangezogen. Nach ihm ist die Empfindung im Auge proportional dem Logarithmus des Reizes (Helligkeit des Objektes). In den Grenzen, wo diese Beziehung gilt, ist daher die geringste wahrnehmbare Helligkeitsdifferenz eine Konstante (ca. 1%; $D_1 = 0{,}004$). Einer konstanten Dichtevermehrung (auf Negativ oder Positiv) entspricht eine konstante Empfindungsabnahme. Die subjektive Unterschiedsempfindung, welche zwei Helligkeiten im Auge auslösen, ist somit direkt proportional der Zahl der Unterschiedsschwellenwerte, um die sich beide Helligkeiten unterscheiden. Ist die Unterschiedsschwelle ΔD, so ist die Helligkeitsunterschiedsempfindung proportional dem Verhältnis $\frac{D_1 - D_2}{\Delta D}$, wenn D_1 und D_2 die den Helligkeiten entsprechenden Dichten sind. Es kann also definiert werden:

$$DS = c_1 \cdot (D_{\max} - D_{\min}),$$

wobei c_1 eine von ΔD (der psychologischen Unterschiedsschwelle) abhängige Konstante ist.

Die Ableitung der Funktion für die Detailwiedergabe geschieht auf demselben Wege. Ist $\Delta \lg E$ die ΔD entsprechende Expositionsdifferenz, so ist offensichtlich die Abhängigkeit beider Größen voneinander direkt proportional dem Gradienten der Kurve $\frac{dD}{d \lg E}$. Die Detailwiedergabe ist umgekehrt proportional $\Delta \lg E$, und $\Delta \lg E$ ist wiederum umgekehrt proportional $\frac{dD}{d \lg E}$ an einem betrachteten Punkt der S-Kurve. Die Wiedergabe ist daher direkt proportional $\frac{dD}{d \lg E}$, so daß sich ergibt:

$$\tau = c_2 \frac{dD}{d \lg E},$$

wobei c_2 eine von ΔD (der Unterschiedsschwelle) abhängige Konstante ist.

Um die Funktion:

$$\boxed{W = f\left(c_1 (D_{\max} - D_{\min}),\ c_2 \frac{dD}{d \lg E}\right)}$$

auswerten zu können, ist die Bestimmung der ausnutzbaren Dichteskala (DS_a) und der ausnutzbaren Expositionsskala (s. S. 375, Abb. 267) (ES_a), mit anderen Worten: die Bestimmung der kritischen Punkte a und b erforderlich. Dazu findet die obenerwähnte statistische Methode Anwendung, die im einzelnen folgendermaßen von Jones (8) ausgeführt wurde:

Als Aufnahmeobjekt wurde eine normale Landschaft gewählt, deren Objektumfang zu 39 bzw. 1,59 bestimmt wurde. Die höchste direkt im Objekt gemessene Helligkeit betrug 2500 Millilambert und die geringste 64 Millilambert.

Als Negativmaterial zur Aufnahme dieses Objektes wurde panchromatisches Material gewählt, um die Fehler in der Wiedergabe, welche durch die Farbenempfindlichkeit der Negativschichten hervorgerufen werden, möglichst auszuschalten. Durch verschiedene Entwicklung einer Serie von Sensitometerstreifen wurde dann die Abhängigkeit von γ von der Entwicklung bestimmt. Die Expositionsskala, die dem geraden Teil der *S*-Kurve des Negativmaterials entspricht, ergab sich zu $ES_g = 1,55$ (35). Sie genügt also, um (praktisch) den vollständigen Objektumfang durch den geraden Teil der *S*-Kurve zu erfassen.

Um Negative von verschiedener Gradation zu erhalten, wurden von dem Objekt neun Aufnahmen mit gleicher Belichtungszeit gemacht, die verschieden lange entwickelt wurden. Die so erhaltenen verschiedenen Gradationen entsprechen γ-Werten zwischen 0,38 und 1,82. Die sensitometrischen Daten dieser Negative wurden teils durch direkte Messungen, teils an gleichzeitig mit ihnen entwickelten Sensitometerstreifen bestimmt.

Von diesen 9 Negativen wurden auf den 37 untersuchten, technischen Papiersorten (vgl. den Auszug in den Tabellen 207 und 208) Abzüge gemacht, und zwar: erstens, indem jede Papiersorte auf jedes Negativ angewandt wurde; hierdurch wird jedem Negativ das geeignete Papier zugeordnet. — Zweitens, indem von jedem Negativ auf dem am besten geeigneten Papier 3 Abzüge mit verschiedenen Belichtungszeiten (bei konstanter Entwicklung; die optimale Entwicklungsdauer und deren Bestimmung für jedes Papier sind auf S. 369 angegeben) hergestellt wurden; hierdurch wird der beste Abzug auf den für das Negativ am besten geeigneten Papier bestimmt.

Die Belichtung der besten Abzüge, insbesondere die Auswahl des besten Abzugs von den 3 zuletzt erwähnten Abzügen, wurde durch 75 verschiedene Beobachter vorgenommen, wobei dafür gesorgt wurde, daß die Betrachtung der Abzüge unter gleichen Bedingungen (gleiche Beleuchtung, Benutzung eines Betrachtungsapparates) geschah. Außerdem wurden die Fehlergrenzen dieser statistischen Methode genau ermittelt, und zwar von verschiedenen Standpunkten aus:

1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei wiederholten Beurteilungen durch die Beobachter.

2. Übereinstimmung der Ergebnisse von den Beobachtern einer Gruppe. (Es wurden unterschieden: a) Fachleute; b) Fachphotographen; c) Amateurphotographen.)

3. Übereinstimmung der Ergebnisse unter den Beobachtern verschiedener Gruppen.

Die Abweichungen der Beobachtungen waren in allen Fällen gering, so daß die statistische Auswahlmethode als gut brauchbar angesehen werden darf.

Durch direkte Messungen an den ausgewählten optimalen Positiven wurden schließlich die maximalen und minimalen Dichten bestimmt. Die Differenz beider Werte ergab die Dichteskala für das optimale Positiv.

Diese Daten sowie die sensitometrischen Daten der zu den optimalen Positiven zugehörigen Negative sind in Tabelle 211 (s. Jones [8, 513]) auszugsweise (entsprechend den Tabellen 207 und 208) wiedergegeben. Die γ-Werte der Negative sind mit Hilfe der Mittelwerte der statistischen Daten durch Interpolation der γ-Werte der 9 Prüfnegative gewonnen. Es treten daher in Spalte 5 der Tabelle 211 nicht nur 9 verschiedene γ-Werte, wie man annehmen könnte, auf, sondern mehr.

Da durch die D_{max}- und D_{min}-Daten der Tabelle 211 die kritischen Punkte *a* und *b* (vgl. Abb. 267), welche die jeweils ausgenutzten *S*-Kurvenstücke begrenzen, gegeben sind, lassen sich jetzt auch die übrigen Daten für das ausgenützte Kurvenstück leicht ermitteln. Wie aus Abb. 267 zu ersehen ist, sind die Werte

Tabelle 211. Statistisch ermittelte sensitometrische Daten für optimale Negative und optimale Positive.
(Die Papierart in Spalte 1 ist aus Tabelle 207 zu entnehmen.)

Papier Nr.	Negativ-Daten				Positiv-Daten		
	D_{max}	D_{min}	Dichteskala	γ	D_{max}	D_{min}	Dichteskala
1	2,72	0,92	1,80	1,34	1,12	0,07	1,05
2	2,35	0,80	1,55	1,19	1,16	0,10	1,06
3	1,18	0,34	0,84	0,57	1,17	0,12	1,05
4	2,46	0,84	1,62	1,18	1,38	0,07	1,31
5	2,12	0,72	1,40	1,00	1,36	0,10	1,26
6	1,51	0,48	1,03	0,71	1,38	0,12	1,26
7	1,01	0,20	0,80	0,54	1,35	0,15	1,20
8	2,56	0,87	1,69	1,24	1,50	0,07	1,43
9	2,00	0,67	1,33	0,94	1,57	0,13	1,44
10	1,39	0,43	0,96	0,66	1,56	0,16	1,41
11	0,93	0,24	0,69	0,46	1,57	0,18	1,38
14	1,96	0,66	1,30	0,92	1,18	0,05	1,13
15	1,35	0,42	0,93	0,64	1,12	0,08	1,04
16	1,94	0,65	1,29	0,91	1,43	0,08	1,35
17	1,25	0,37	0,88	0,60	1,35	0,11	1,24
18	1,53	0,49	1,04	0,72	1,50	0,09	1,41
19	0,95	0,25	0,70	0,47	1,50	0,14	1,36
20	2,04	0,69	1,35	0,96	1,14	0,06	1,08
21	0,79	0,19	0,60	0,40	1,46	0,14	1,32
22	2,14	0,72	1,42	1,01	1,45	0,08	1,37
23	2,33	0,80	1,53	1,11	1,16	0,05	1,11
24	2,32	0,80	1,52	1,11	1,17	0,07	1,10
30	2,25	0,76	1,49	1,07	1,25	0,12	1,13
31	2,18	0,74	1,44	1,03	1,33	0,12	1,21
32	2,14	0,72	1,42	1,01	1,38	0,13	1,25
33	2,53	0,83	1,70	1,25	1,14	0,04	1,10
34	2,30	0,78	1,51	1,09	1,45	0,09	1,36
35	2,56	0,87	1,69	1,24	1,26	0,08	1,18

für die ausgenutzte Dichteskala (DS_a) und die ausgenutzte Expositionsskala (ES_a) direkt abzulesen, wenn a und b bekannt sind.

Wie im Abschnitt Nr. 109 „Sensitometrische Bedingungen für naturgetreue Wiedergabe" (Abb. 269) dargelegt wurde, entspricht bei der Entstehung des photographischen Positivs aus dem Negativ die Dichteskala des Negativs der Expositionsskala des Positivs. Beide müssen gleich sein. Da dies bei den optimalen Negativen und Positiven nicht streng der Fall war — die Unterschiede sind gering — wurden die kritischen Punkte a und b aus den Daten für die Expositionsskala der optimalen Positive (gegeben durch D_{max} und D_{min}) und den Daten für die Dichteskala der optimalen Negative gemittelt, wie in Abb. 273 angedeutet ist. Zunächst wurde mit Hilfe der D_{max} und D_{min}-Werte vom optimalen Positiv die Expositionsskala (ES [Positiv]) eingezeichnet und darauf symmetrisch zu dieser die Expositionsskala (ES [Negativ]) entsprechend der Dichteskala des optimalen Negativs aufgetragen. Der Mittelwert aus beiden Daten ergab die mittlere ausgenutzte Expositionsskala (ES_a) für das Papier. Ebenso resultierte die mittlere ausgenutzte Dichteskala.

Die Neigung der Geraden durch die Punkte a und b, welche die ausgenutzte Expositionsskala bestimmt, gegen die x-Achse stellt den mittleren γ-Wert der Kurve dar ($\bar{g}$). Er ist gegeben durch das Verhältnis:

$$\bar{g} = \frac{DS_a}{ES_a}.$$

Durch die Punkte a und b sind auch die Werte der Gradienten $\frac{dD}{d \lg E}$, welche die ausnutzbare Skala des Papiers begrenzen, festgelegt. Wie schon in Abb. 268

gezeigt wurde, lassen sich die Werte für die zu einem Punkt der *S*-Kurve gehörigen Gradienten am einfachsten bestimmen, indem man in das System der *S*-Kurve

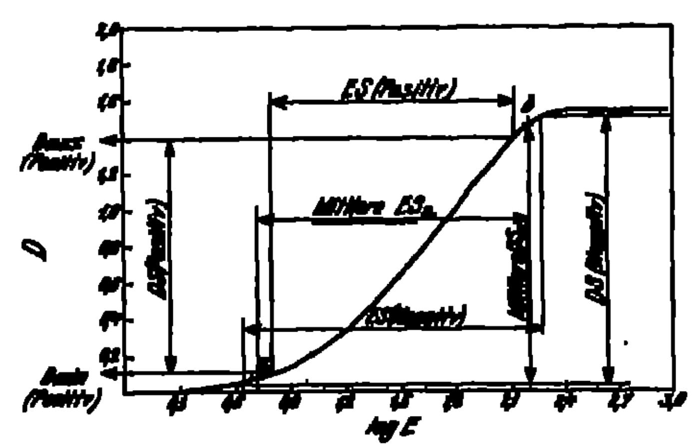


Abb. 272. Ermittlung der mittleren, ausnutzbaren Dichte- und Expositionsskala. (Näheres s. Text.)

zugleich die Kurve für erste Ableitung der *S*-Kurve einzeichnet. Die Werte für die Gradienten in den einzelnen Punkten der *S*-Kurve liegen dann auf einer Senkrechten übereinander. Es ergeben sich so die Grenzwerte für die noch für die

Tabelle 212. Verschiedene an optimalen Positiven gefundene sensitometrische Daten einiger Papiere.
(Die Papiersorte — Nr. der ersten Spalte — ist aus Tabelle 207, S. 376 zu entnehmen.)

Papier Nr.	Ausnutzbare Dichteskala DS_s	Ausnutzbare Expositionsskala ES_s	Mittlerer γ-Wert $\bar{\gamma}$	Grenzgradient in den Schatten $G_{gr,s}$	Grenzgradient in den Lichtern $G_{gr,l}$	$\frac{G_{gr,s}}{G_{gr,l}}$
1	1,06	1,73	0,59	0,16	0,30	0,53
2	1,07	1,53	0,70	0,26	0,28	0,93
3	1,06	0,84	1,26	0,43	0,49	0,88
4	1,31	1,63	0,80	0,30	0,24	1,25
5	1,26	1,40	0,90	0,37	0,32	1,15
6	1,37	1,01	1,36	1,20	0,38	3,16
7	1,19	0,81	1,48	0,50	0,58	0,86
8	1,43	1,70	0,84	0,30	0,31	0,97
9	1,44	1,34	1,07	0,40	0,46	0,87
10	1,40	0,96	1,46	1,00	0,49	2,04
11	1,37	0,71	1,93	1,02	0,64	1,59
14	1,13	1,23	0,86	0,50	0,25	2,00
15	1,04	0,94	1,11	0,60	0,39	1,54
16	1,35	1,29	1,05	0,42	0,40	1,05
17	1,34	0,96	1,41	0,65	0,56	1,16
18	1,43	1,02	1,39	0,56	0,40	1,40
19	1,35	0,72	1,88	0,78	0,72	1,08
20	1,09	1,33	0,83	0,27	0,29	0,93
21	1,33	0,59	2,26	0,53	0,76	1,07
22	1,30	1,36	1,01	0,36	0,34	1,06
23	1,13	1,51	0,74	0,44	0,20	2,20
24	1,10	1,53	0,72	0,32	0,25	1,28
30	1,13	1,40	0,76	0,20	0,40	0,50
31	1,22	1,48	0,85	0,25	0,38	0,66
32	1,26	1,41	0,89	0,31	0,38	0,82
33	1,10	1,71	0,64	0,24	0,19	1,26
34	1,36	1,48	0,92	0,58	0,28	2,22
35	1,16	1,72	0,69	0,21	0,26	0,81

Bildwiedergabe ausnutzbaren Gradienten in den Schatten ($G_{lim,s}$) und für die ausnutzbaren Gradienten in den Lichtern ($G_{lim,l}$).

In Tabelle 212 sind die von Jones (*10*, 115 und 125) aus den optimalen Positiven gefundenen Werte für die (mittlere) ausnutzbare Expositionsskala (ES_a), (mittlere) ausnutzbare Dichteskala (DS_a), den mittleren γ-Wert ($\bar{\sigma}$), die Grenzgradienten in den Schatten ($G_{lim,s}$) und Lichtern ($G_{lim,l}$), sowie das Verhältnis aus den beiden zuletzt erwähnten Größen (s) einer Anzahl Papiere zusammengestellt.

Die Diskussion der Ergebnisse der Tabelle 212 wird am einfachsten durch Betrachtung einer herausgegriffenen kleinen Gruppe von Papieren, deren Härtegrade eine Reihe bilden, vorgenommen. In Tabelle 213 sind die verschiedenen für den Vergleich geeigneten Daten dieser Gruppe von 8 Papieren zusammengestellt. Wie die γ-Werte in Spalte 2 zeigen, sind die Papiere in der Reihenfolge ihrer Härtegrade angeordnet. Der steigende γ-Wert der ersten 4 Papiere wird im wesentlichen durch die verschiedene Oberfläche bedingt, denn alle 4 Papiere werden als „weiche" Papiere bezeichnet (vgl. Tabelle 207, S. 376). Daß die Oberfläche eines Papieres einen starken Einfluß auf den Härtegrad hat, wird einleuchtend, wenn man bedenkt, daß die Dichte bzw. Schwärzung der Papiere durch den diffusen Reflexionsfaktor bestimmt wird. Stark zerstreuende, also matte Oberflächen werden daher die Schwärzungen vermindern, wenig zerstreuende, also glänzende Oberflächen werden die Schwärzungen vermehren. Bei gleicher entwickelter Silbermenge bei einer bestimmten Exposition wird also das Papier mit glänzender Oberfläche eine größere Schwärzung aufweisen und somit steiler bzw. härter arbeiten als das Papier mit matter Oberfläche. Das 2. Papier (Nr. 23) hat eine von den Papieren 1, 3, 4 völlig abweichende Emulsion, während 1, 3, 4 ähnliche Emulsionen (bezüglich ihrer Herstellungsart) haben.

Wie weiterhin aus Tabelle 213 ersichtlich ist, steigen die Werte für die Grenzgradienten mit dem Härtegrad der Papiere an. Die Grenzgradienten (Spalte 8 und 9) sind offenbar abhängig von der Härte des Papieres. Die ausnutzbaren Dichteskalen (Spalte 5) sind ungefähr konstant, die ausnutzbaren Expositionsskalen (Spalte 6) dagegen zeigen eine deutliche Abnahme mit zunehmender Härte der Papiere. Bildet man $D_{max} - DS_a$ (letzte Spalte), so erkennt man, daß der ausgenutzte Teil der totalen, zur Verfügung stehenden Dichteskala mit der Härte des Papieres etwas abnimmt. — Die an diesen 8 Papieren der Tabelle 213 gefundenen Sätze gelten auch ganz allgemein für die Werte der Tabelle 212.

Tabelle 213. Vergleichende Zusammenstellung sensitometrischer Daten einer Gruppe von Papieren mit zunehmendem Härtegrad.

Papier Nr.	D_{max}	γ	mittlerer γ-Wert $\bar{\sigma}$	DS_a	ES_a	[illegible]	$G_{lim,s}$	$G_{lim,l}$	$D_{max} - DS_a$
1	1,15	0,68	0,58	1,06	1,76	1,34	0,16	0,30	0,09
23	1,21	0,94	0,70	1,12	1,61	1,11	0,24	0,20	0,09
4	1,40	1,13	0,75	1,31	1,69	1,16	0,30	0,24	0,09
8	1,52	1,34	0,83	1,43	1,70	1,24	0,30	0,31	0,09
9	1,60	1,57	0,96	1,44	1,34	0,94	0,40	0,46	0,16
10	1,57	2,07	1,05	1,40	0,96	0,66	1,00	0,49	0,17
11	1,70	2,12	1,23	1,47	0,71	0,46	1,09	0,64	0,23
21	1,48	2,31	1,60	1,38	0,59	0,40	0,82	0,76	0,10

Die Diskussion der Größe s (letzte Spalte der Tabelle 213) führt zu einigen wichtigen Feststellungen. — Im Abschnitt „Sensitometrische Bedingungen für naturgetreue Wiedergabe" (S. 331) [illegible] sich für die ideale Detailwiedergabe die Bedingung:

$$G_{l} \cdot G_{n} = G_{r}.$$

Mit den Grenzgradienten ergibt sich also:

$$G_{(\lim, dp)} \cdot G_{(\lim, dn)} = G_{(\lim, dr)}$$

und

$$G_{(\lim, hp)} \cdot G_{(\lim, hn)} = G_{(\lim, hr)} .$$

Da von der S-Kurve des Negativmaterials nur der gerade Teil ausgenutzt wurde, folgt:

$$G_{(\lim, dn)} = G_{(\lim, hn)} = \gamma_n ,$$

somit resultiert:

$$\frac{G_{(\lim, dp)} \cdot \gamma_n}{G_{(\lim, hp)} \cdot \gamma_n} = \frac{G_{(\lim, dr)}}{G_{(\lim, hr)}} = s .$$

Die Werte von s stellen also außer den Grenzgradienten des Papieres zugleich auch das Verhältnis der Werte der Grenzgradienten der Wiedergabekurve dar.

Wie oben erwähnt, verlangt GOLDBERG (8), daß in den Lichtern Details von mindestens 10 % ($D_1 = 0{,}04$) im Positiv wiedergegeben werden müssen. Weiterhin setzt er als Unterschiedsschwelle der Empfindung den Wert von 1 % ($D_1 = 0{,}004$) ein. Hieraus würde sich für den Wert des Grenzgradienten der Wiedergabe in den Lichtern ergeben:

$$G_{(\lim, hr)} = \frac{0{,}004}{0{,}04} = 0{,}10 .$$

Für die Schatten fordert GOLDBERG eine Detailwiedergabe von mindestens 25 % ($D_1 = 0{,}10$). Dies ergibt für den Grenzgradienten der Wiedergabekurve in den Schatten den Wert:

$$G_{(\lim, dr)} = \frac{0{,}004}{0{,}10} = 0{,}04 .$$

Es folgt also für

$$s = \frac{G_{(\lim, dr)}}{G_{(\lim, hr)}} = \frac{0{,}04}{0{,}10} = 0{,}40.$$

Vergleicht man mit diesem Wert von GOLDBERG die von JONES gefundenen Werte von s in Tabelle 212 (Spalte 7), so ersieht man, daß im allgemeinen keine Übereinstimmung besteht. Dem Wert $s = 0{,}40$ dürfte daher keine allgemeingültige Bedeutung zukommen. JONES konnte bei sorgfältiger Berücksichtigung aller in Frage kommender Fehlerquellen die gefundenen Werte für s bestätigen. Eine Beziehung zwischen s und den übrigen sensitometrischen Daten ließ sich nicht ermitteln.

Die Auswertung der Wiedergabefähigkeitsfunktion (S. 386) gestaltet sich nunmehr folgendermaßen (s. JONES [10, 133]):

Die Dichteskala ergibt sich, wenn für die Unterschiedsschwelle der Wert von $\Delta D_s = 0{,}007$ ($= 1{,}7$ %) angenommen wird, zu:

$$DS = \frac{1}{\Delta D_s} \, (D_{\max} - D_{\min}) .$$

Hierbei ist der Proportionalitätsfaktor (vgl. S. 386) $c_1 = \frac{1}{\Delta D_s}$ gesetzt. Der obige Ausdruck gibt also die Dichteskala in absoluten physiologischen Einheiten an.

Die Detailwiedergabe-Funktion ist für das ausgenutzte Stück der S-Kurve auszuwerten. Die einfachste Methode scheint zunächst in der Bestimmung der Mittelwerte von $\frac{dD}{d \lg E}$ in bezug auf gleiche Intervalle von $\lg E$ zu

liegen. Es zeigt sich jedoch, daß diese Methode zu keinem befriedigenden Resultat führt. Außerdem dürfte es in Hinsicht darauf, daß der subjektive Detailbegriff auf der visuellen Wahrnehmung einer Reihe von Flächen verschiedener Helligkeit bzw. Schwärzung basiert, folgerichtiger sein, daß die Bestimmung der $\frac{dD}{d\lg E}$-Werte für gleiche Dichteintervalle anstatt für gleiche logarithmische E-Intervalle vorgenommen wird. Die Detailwiedergabefunktion muß also als eine Funktion der Dichte bestimmt werden (s. JONES [*10*, 136]). Zu diesem Zweck ist eine Bestimmung der Beziehung zwischen dem mittleren Gradienten für gleiche Dichteintervalle und dem mittleren Gradienten für gleiche logarithmische E-Intervalle notwendig.

Es sei

$\bar{G}(D)$ der mittlere Gradient für gleiche Dichteintervalle;
$\bar{G}(\lg E)$ der mittlere Gradient für gleiche logarithmische E-Intervalle,

$$D = f(\lg E)$$
$$G = f'(\lg E).$$

Dann ist der mittlere Gradient ($\bar{G}$) definiert durch:

$$\bar{G}(\lg E) = \frac{1}{\lg E_2 - \lg E_1} \int_{\lg E_1}^{\lg E_2} \frac{dD}{d\lg E} \, d\lg E;$$

$$= \frac{D_2 - D_1}{\lg E_2 - \lg E_1} = \frac{DS}{ES} = \phi. \tag{1}$$

Es ist weiter:

$$G = f_1(D).$$

also

$$\bar{G}(D) = \frac{1}{D_2 - D_1} \int_{D_1}^{D_2} \frac{dD}{d\lg E} \, dD.$$

Da D auch eine Funktion von $\lg E$ ist, folgt, wenn D_1 dem Logarithmus E_1 und D_2 dem Logarithmus E_2 entspricht:

$$\bar{G}(D) = \frac{1}{D_2 - D_1} \int_{\lg E_1}^{\lg E_2} \left(\frac{dD}{d\lg E}\right) \frac{dD}{d\lg E} \, d\lg E;$$

$$\bar{G}(D) = \frac{1}{D_2 - D_1} \int_{\lg E_1}^{\lg E_2} \left(\frac{dD}{d\lg E}\right)^2 d\lg E.$$

$$\bar{G}(D) = \frac{\lg E_2 - \lg E_1}{D_2 - D_1} \bar{G}^2(\lg E). \tag{2}$$

Aus (1) folgt:

$$\frac{\lg E_2 - \lg E_1}{D_2 - D_1} = \frac{1}{\phi} = \frac{1}{\bar{G}(\lg E)}.$$

Dies in (2) eingesetzt, ergibt:

$$\bar{G}(D) \cdot \bar{G}(\lg E) = \bar{G}^2(\lg E)$$
$$\bar{G}(D) \cdot \phi = \bar{G}^2(\lg E)$$
$$\bar{G}(D) = \bar{G}^2(\lg E) \cdot \frac{ES}{DS}. \tag{3}$$

Um die Werte für $\bar{G}(D)$ zu erhalten, ist also nur notwendig, die Mittelwerte für $G^2(\lg E)$ zu ermitteln, da je ES und DS bekannt sind. Dazu werden alle Werte der Ordinaten der Kurve für die erste Ableitung $\left(\frac{dD}{d\lg E}\text{-Kurve}\right)$ quadriert, dann als Funktion von $\lg E$ aufgetragen und die von der Kurve eingeschlossene Fläche bestimmt. Diese Fläche, dividiert durch das logarithmische E-Intervall ($\lg E_2 - \lg E_1$ in obiger Ableitung) gibt die gewünschten Werte für $G^2(\lg E)$.

Analog der Definition des Dichteskala-Maßsystems wird auch die Detailwiedergabe in absoluten, physiologischen Maßeinheiten gerechnet:

$$\varepsilon = \frac{1}{\Delta D_s}\cdot \bar{G}(D), \tag{4}$$

wobei wieder $\frac{1}{\Delta D} = c_s$, ΔD_s die Unterschiedsschwelle (1,7 %) ist.

Als vollständige Wiedergabefähigkeit eines Papieres definiert JONES (*10*, 130):

$$\boxed{W = \varepsilon \cdot DS},$$

indem er für die Funktion $W = f(\varepsilon, DS)$ das Produkt aus beiden Größen einsetzt. Für diese Definition liegt kein direkter zwingender Grund vor, doch zeigten die Vergleiche der so erhaltenen Angaben mit den subjektiv erhaltenen Resultaten immer gute Übereinstimmung. Die Auswertung der Funktion als Produkt von ε und DS führte niemals zu sinnwidrigen Werten.

Als Wiedergabe (in absoluten Einheiten) resultiert also:

$$\boxed{W = \frac{(D_{max} - D_{min})\,[\bar{G}(D)]}{\Delta D_s^2}}. \tag{5}$$

In der folgenden Tabelle 214 sind die nach (5) ermittelten Werte für die Wiedergabefähigkeit zugleich mit den Faktoren ε und DS wiedergegeben.

In Tabelle 214 sind die Papiere nach steigender Wiedergabefähigkeit angeordnet. In Spalte 2 sind die nach (5) ermittelten Werte für W im relativen Maß ($\lg E$ und D) verzeichnet. Durch Division dieser Werte mit ΔD_s^2 — dem Quadrat der physiologischen Unterschiedsschwelle — werden Werte für W in absoluten (physiologischen) Einheiten erhalten (Spalte 3). Um auf übersichtlichere Zahlen zu kommen, wurden diese Werte durch 1000 dividiert.

In Spalte 4 sind die Dichteskalen und in Spalte 5 die Detailwiedergaben, nach der Beziehung (4) bzw. (3) ermittelt, verzeichnet. Diese Daten sind auf den statistisch auf den optimalen Positiven ermittelten ausnutzbaren Teil der Schwärzungskurven der Papiere bezogen. Dabei ist noch eine Vereinfachung insofern vorgenommen, als die Grenzgradienten in den Lichtern und Schatten gleichgesetzt wurden und der ausnutzbare Teil der S-Kurve auf diese Grenzen bezogen wurde. Die Dichteskalen stimmen infolgedessen auch nicht genau mit den Werten der Tabelle 212 (Spalte 3) überein. Ein Vergleich zeigt jedoch, daß die Abweichungen sehr gering sind.

Werden die Werte der Wiedergabefähigkeit auf die vollständigen S-Kurven der Papiere (Grenzgradienten 0) bezogen, so ergeben sich naturgemäß etwas höhere Werte für W. Es zeigt sich jedoch, daß diese Daten nur ca. um 1 % (maximal 3 %) größer sind als die Wiedergabefähigkeiten für den ausnutzbaren Teil der S-Kurve.

Im übrigen wird durch die gefundenen Werte für W eine Reihenfolge für die Papiere aufgestellt, die vollkommen mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmen dürfte. Der Sinn des entwickelten Begriffes „Wiedergabefähigkeit" ist durchaus anschaulich. In ihm steckt die Dichteskala — das Maß für die

Tabelle 214 (s. auch JONES [10, 145 und 159]). **Wiedergabefähigkeiten einiger Papiere nach Formel (5) mit den Werten der Teilfunktionen der Wiedergabefähigkeit: Dichteskala (DS) und Detailwiedergabe (r).**
Es sind die statistisch ermittelten sensitometrischen Daten der Papiere (ausgenutzte S-Kurve) verwendet.

Papier Nr.	Wiedergabefähigkeit (W) relative Werte	Wiedergabefähigkeit (W) absolute Werte · $\frac{1}{1000}$	Dichteskala (DS)	Detailwiedergabe (r)	Papierart (Handelsbezeichnung)
1	0,72	14,4	1,06	0,68	Azo A, matt, weich
33	0,83	16,6	1,09	0,76	Bromid, glatt, weich
2	0,86	17,2	1,05	0,80	Azo A, matt, hart
24	0,89	17,8	1,14	0,78	Iris Artura D, rauh, matt, weich
23	0,95	19,0	1,13	0,84	Iris Artura E, glatt, matt, weich
20	1,09	21,8	1,09	1,00	Velox, velvet, Spezial Porträt
35	1,10	22,0	1,18	0,93	Bromid, rauh, weich
30	1,15	23,0	1,15	1,00	Artura, Carbon black, matt, mittel
31	1,18	23,6	1,25	0,94	Artura, Carbon black, Studio spezial, mittel
14	1,27	25,4	1,15	1,11	Velox, Carbon (matt), Spezial (weich)
4	1,28	25,6	1,32	0,97	Azo E, halbmatt, weich
12	1,32	26,4	1,28	1,03	Artura, Carbon black, glänzend, mittel
5	1,37	27,4	1,27	1,08	Azo E, halbmatt, hart
15	1,44	28,8	1,04	1,38	Velox, Carbon (matt), Regular (normal)
34	1,45	29,0	1,40	1,01	Bromid, velvet, weich
22	1,49	29,8	1,39	1,08	Iris Artura A, halbmatt, weich
8	1,58	31,6	1,49	1,06	Azo F, glänzend, hart
3	1,69	33,8	1,08	1,56	Azo A, matt, hart ×
16	1,97	39,4	1,36	1,38	Velox, velvet, Spezial (weich)
9	2,03	40,6	1,48	1,38	Azo F, glänzend, weich
17	2,08	41,6	1,24	1,68	Velox, velvet, Regular
6	2,20	44,0	1,33	1,65	Azo E, halbmatt, mittelhart
7	2,53	50,6	1,18	2,07	Azo E, halbmatt, hart ×
18	2,63	52,6	1,41	1,86	Velox, glänzend, Spezial
10	2,79	55,8	1,48	1,88	Azo F, glänzend, mittelhart
19	2,98	59,6	1,38	2,17	Velox, glänzend, Regular
11	3,46	69,2	1,39	2,40	Azo F, glänzend, hart ×
21	3,69	73,8	1,36	2,71	Velox, velvet, Kontrast (hart)

Möglichkeit der Wiedergabe der maximalen und minimalen Helligkeit des Objektes im Bild — und die Detailwiedergabe — das Maß für die Möglichkeit der Wiedergabe der Helligkeitsabstufung des Objektes im Bild.

Es liegt nahe — wenn auch kein zwingender Grund vorhanden ist — das Produkt aus beiden Größen als **Gesamtwiedergabefähigkeit** (W) des Papieres zu definieren.

Wird die Wiedergabefähigkeit, definiert nach (5), als Funktion der (variabel) ausgenutzten Dichteskalen, die von 0 bis zur maximalen Dichteskala ansteigen sollen, aufgetragen (vgl. Abb. 274, s. JONES [10, 148]), so steigt die Wiedergabefähigkeit zunächst linear an, bis die jeweilige Dichteskala dem Wert der Dichteskala für den geradlinigen Teil der S-Kurve entspricht. Von dort ab steigt die Wiedergabefähigkeit langsamer an und erreicht ein Maximum für die totale Dichteskala (D_{max}). Dieses Verhalten der Wiedergabefähigkeit entspricht vollkommen den praktischen Vorstellungen und Erfahrungen, nach denen die Wiedergabefähigkeit steigt, bis die zur Verfügung stehende Dichteskala fast völlig ausgenutzt ist.

Dagegen ergeben sich bei Darstellung der Wiedergabefähigkeit als Funktion von ϑ, dem mittleren γ-Wert, Kurven, die bei gewissen Werten für die Dichteskala (durch die ja ϑ bestimmt wird) durch ein Maximum gehen, um bei weiter steigenden Dichteskalen steil abzufallen.

Nach diesen Kurven würden sich für die total ausgenutzte Dichteskala, sowie auch für die bei den optimalen Positiven gefundenen Dichteskalen, wesentlich geringere Werte für die Wiedergabefähigkeiten ergeben als bei geringeren Dichteskalen.

Während also bei der Definition der Wiedergabefähigkeit nach (5), wie an der Abhängigkeit zwischen W und DS zu erkennen ist, mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate erhalten werden, ergeben sich bei der Definition der Wiedergabefähigkeit allein als Funktion des mittleren γ-Wertes der S-Kurve der Erfahrung widersprechende Beziehungen. Diese zuletzt erwähnte Definition, die auf den ersten Blick die einfachste zu sein scheint, erfaßt also das Problem nicht vollständig.

Wird die auf S. 382 dargelegte allgemeine Theorie der Wiedergabe eines Objektes auf photographischem Wege auf die nach der statistischen Methode an den optimalen Positiven und Negativen beobachteten sensitometrischen Werte angewandt, so zeigt sich, daß der mittlere γ-Wert der Wiedergabekurve ϑ_r, der bei idealer Wiedergabe den Wert 1 haben muß, in den meisten der untersuchten Fällen nahe bei 1 liegt. Für die Papiere Nr. 8, 9, 10, 12, 16, 18, 22, 24 hat er den Wert 1 mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 2%.

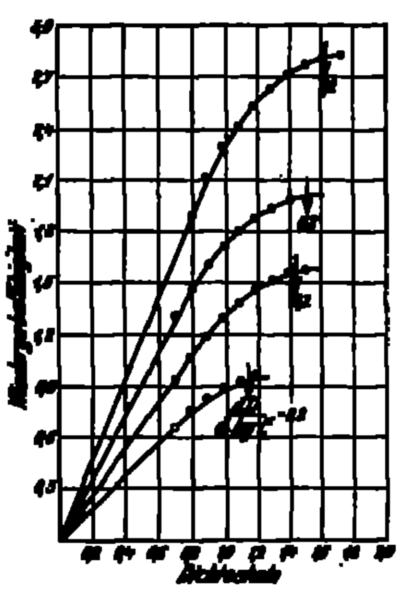


Abb. 374. Abhängigkeit der Wiedergabefähigkeit einiger Papiere von der Dichteskala. (Vgl. Text.)

Zwischen folgenden Größen ergeben sich einfache, und zwar lineare Beziehungen, die von allgemeiner Bedeutung sind (s. Jones [11]):

1. Grenzgradienten der Wiedergabekurve und Dichteskala des optimalen Positivs.

$$G_{(\lim, r)} = 0,26\, DS_n + 0,36\,. \qquad (6)$$

2. Grenzgradienten der Wiedergabekurve und γ-Wert (maximaler Gradient der Wiedergabekurve).

$$G_{(\lim, r)} = 1,24\, \gamma_r + 0,16\,. \qquad (7)$$

3. Grenzgradienten des optimalen Positivs und γ-Wert (maximaler Gradient) des optimalen Positivs.

$$G_{(\lim, p)} = 0,22\, \gamma_p + 0,41\,. \qquad (8)$$

Die Gleichungen sind nach der Methode der kleinsten Quadrate den betreffenden (geradlinigen) Kurven angeglichen. Die Grenzgradienten wurden bei diesen Betrachtungen wiederum im unteren und oberen Teil der S-Kurve als gleich angenommen.

Mit Hilfe der Beziehung (6) kann der γ-Wert des Negativs, der notwendig ist, damit von dem Negativ mit einem gegebenen Papier ideale Abzüge erhalten werden können, ermittelt werden. Dies kann mit Hilfe der bisher von Jones gegebenen Daten sicher für Objekte von dem Helligkeitsumfang der zu den vorstehend beschriebenen statistischen Untersuchungen verwandten Objekte geschehen. Wenn aber angenommen wird, daß die Konstanten der Gleichung (6) unabhängig vom Objektumfang sind — wofür verschiedene Gründe sprechen —, so kann die Methode auch auf Objekte mit verschiedenem Helligkeitsumfang

angewandt werden. Von Jones ist zur Ermittelung des γ-Wertes des optimalen Negativs eine graphische Methode ausgearbeitet worden.

Mit Hilfe der Beziehung (8) ist eine direkte Bestimmung der ausnutzbaren Dichteskala eines photographischen Papieres, also des Teiles der S-Kurve, der für die ideale Wiedergabe zu gebrauchen ist, möglich. Die Gleichung (8) gilt jedoch nur für Objekte mit einem Umfang von 1,44. Für Objekte mit anderem Helligkeitsumfange ergaben sich widersinnige Resultate. Die Konstanten der Gleichung (8) sind daher von dem Objektumfang abhängig, während den Konstanten der Gleichungen (6) und (7) offenbar allgemeinere Gültigkeit zukommt.

Werden die verschiedenen Papierarten einmal nach gleicher Expositionsskala, dann nach gleichen mittleren Gradienten oder nach gleicher Dichteskala geordnet und wird innerhalb jeder Gruppe ein Zusammenhang zwischen den sensitometrischen Konstanten und den γ-Werten der optimalen Negative gesucht, so ergab sich in keinem Falle irgendeine einfache Beziehung nach Art von (6) und (8).

c) Die allgemeine Beschaffenheit und die Verarbeitung der Entwicklungspapiere.

α) Die allgemeine Beschaffenheit der Entwicklungspapiere.

Die lichtempfindlichen Schichten, mit denen die Entwicklungspapiere überzogen sind, gleichen in ihrem Aufbau und in ihrer Herstellungsweise völlig den Schichten der Negativmaterialien, so daß auf die Ausführungen für die Herstellung der Bromsilbergelatine verwiesen werden kann (Nr. 1, S. 4). An Stelle des Bromsilbers tritt in den Chlorsilberpapieren das AgCl, in den Chlorbromsilberpapieren eine je nach der Papierart wechselnde Mischung von AgCl + AgBr. Die Emulsionen der Bromsilberpapiere sind den Negativemulsionen für photomechanische Zwecke sehr ähnlich.

Der Silbergehalt der Positivemulsionen ist geringer als der der Negativemulsionen. Das Verhältnis von Silbernitrat : Gelatine beträgt bei den Papieremulsionen ca. 1 : 4. Im Durchschnitt kann je Quadratzentimeter Papier mit 0,2 mg Ag gerechnet werden (vgl. dagegen Nr. 3, S. 10, Negativschichten).

Die Schwärzungskurven und sensitometrischen Daten einer Reihe von technischen Papierarten sind in den vorstehenden Abschnitten ausführlich behandelt. Bezüglich vergleichender Empfindlichkeiten sei auf Abb. 252, S. 358 verwiesen.

Wie fast alle technischen photographischen Papiere (auch Auskopierpapiere) werden die Halogensilbergelatineemulsionen der Entwicklungspapiere nicht direkt auf Papier (Rohpapier), sondern auf eine Bariumsulfatgelatineschicht, welche auf die Rohpapiere aufgetragen ist, gezogen.

Die Barytschicht oder „Barytage" des Rohpapieres verhindert, daß die Emulsionen von dem Papierfilz aufgesaugt werden, wodurch kraftlose, ohne höhere Schwärzungen arbeitende Schichten erhalten werden. Weiter verhindert die Barytschicht, daß die im Papierfilz stets vorhandenen Verunreinigungen in den photographischen Schichten Fleckenbildungen bzw. Zersetzungserscheinungen verursachen. Schließlich werden durch die Barytschicht aber auch viele, zum Teil auch die von der Emulsion mit abhängigen Eigenschaften der Papiere bedingt.

So sind die Oberflächen „glänzend", „halbmatt", „matt" vom Charakter der Barytage abhängig. Die Narbung der rauhen Oberflächen (auch der Velvet- oder Samtglanzoberfläche) wird allerdings im wesentlichen durch die Oberfläche des Rohpapieres hervorgerufen.

Die Färbung der Barytschicht, auf der eine Emulsion gezogen ist, verleiht dem Bild den allgemeinen Grundton, wobei die Tiefe und Brillanz der Schwärzen, die Brillanz der Weißen und somit die Brillanz des ganzen Bildes in nicht zu unterschätzender Weise von diesem allgemeinen Bildton abhängig ist. Die „weißen" Barytagen sind nie rein weiß, sondern leicht rötlich oder bläulich gefärbt. Der gelbliche „Chamois"-Ton wird im wesentlichen durch Färbung des Rohpapieres bedingt.

Durch die Oberfläche werden auch die photographischen Eigenschaften der Emulsionen beeinflußt. Glänzende Oberflächen unterstützen die Entstehung hoher Schwärzungen, matte Oberflächen vermindern die maximal mit einer Emulsion zu erreichenden Schwärzungen (vgl. S. 377 Tabelle 208, Spalte 2 zu Nr. 15, 17, 19 [matt, mattglanz, glänzend]). Um tiefmatte Oberflächen zu erzielen, wird der Emulsion beim Ziehen (Guß) Reisstärke zugesetzt.

Die Barytage stellt vor dem Aufbringen auf das Rohpapier eine Emulsion von Bariumsulfat in Gelatinelösung dar. Der Auftrag auf das Papier geschieht in ähnlicher Weise wie bei der Emulsion. Meistens wird das Rohpapier in mehreren Arbeitsgängen barytiert.

Wie zu ersehen ist, wird also durch die Barytage das Rohpapier veredelt bzw. erst geeignet gemacht für den Auftrag der photographischen Emulsion, deren Eigenschaften die Barytage erst voll zur Geltung bringt. Das photographische Barytpapier stellt daher ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Fabrikation photographischer Papiere dar.

Nach dem Auftrag der Emulsion wird in vielen Fällen das Papier noch mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen. Diese Maßnahme hat verschiedene Effekte:

1. Es wird die Empfindlichkeit der Schicht gegen Druck bzw. Scherung vermindert. — Druck oder Scherung ruft auf vielen Schichten sehr leicht entwickelbare Eindrücke hervor.

2. Es wird die Brillanz der glänzenden Oberflächen wesentlich verbessert. — Papiere mit hochwertigen glänzenden Oberflächen sind daher immer mit einem „Überzug" versehen.

3. Es wird das Rollen der Papiere vermindert.

Der „Überzug" wird in neuerer Zeit in einem Arbeitsgang mit dem Auftrag der Emulsion ausgeführt. — Der Nachweis eines Überzuges auf dem Papier läßt sich mit Hilfe von Mikrotomdünnschnitten erbringen.

Im Gegensatz zu den Negativschichten sind schließlich die Papierschichten fast immer stark — meist bis zur Unschmelzbarkeit in Wasser — gehärtet (durch Zusatz von Chromalaun und Formalin zur Emulsion). Weiter werden die Papieremulsionen nach ihrer Fertigstellung und vor dem Ziehen nicht durch Wässern von ihren löslichen Salzen ($NaCl$, $NaNO_3$ usw.) befreit wie die Negativemulsionen. Dies ist nicht notwendig, weil der Papierfilz im Gegensatz zur Film- oder Glasunterlage die Salze aufnimmt, so daß kein „Ausblühen" auf den fertigen Papieren eintritt.

β) Die Verarbeitung der Entwicklungspapiere.

111. Belichtung, Entwicklung und Fixierung der Entwicklungspapiere. Die Belichtung erfolgt zweckmäßig stets mit elektrischem Glühlicht. Die Dauer der Belichtung hat sich nach der Dichte des Negativs sowie nach der Empfindlichkeit des Papieres zu richten. (Empfindlichkeiten von Papieren vgl. Tabelle 208, S. 377, Spalte 9.)

Bei Herstellung von Vergrößerungen ist zu beachten, daß zwei Typen von Vergrößerungsapparaten im Gebrauch sind, bei denen die Lichtverteilung im

projizierten Negativ verschieden ist. Bei Apparaten mit Kondensor erleidet das parallele, das Negativ durchdringende Licht an den Schwärzungen eine Streuung, dagegen keine Streuung an den klaren Stellen. Die Lichtverteilung im projizierten Negativ wird somit kontrastreicher als im Originalnegativ. Dies ist nicht der Fall bei kondensorlosen Vergrößerungsapparaten. Kondensorlose Apparate erfordern daher kontrastreichere (Vergrößerungs-) Papiere als Apparate mit Kondensor.

Die **Entwicklung** der Papierschichten ist vornehmlich auf den zu erzielenden Bildton des entwickelten Silbers einzustellen. Die **Schwärzungskurve** der Papiere, insbesondere der Chlorsilberpapiere, ist bei weitem nicht in dem Maße wie die Negativschichten vom Entwickler abhängig (vgl. Abb. 260 bis 262, S. 368 mit Abb. 99, S. 169).

Im allgemeinen wird nur Metol-Hydrochinon-Entwickler zur Entwicklung der Papiere angewandt. In der Praxis werden — soweit nur Entwicklung und keine Tonung in Frage kommt — drei Tonfärbungen des entwickelten Silbers verlangt:

1. warmschwarze Töne;
2. blauschwarze bzw. rein schwarze Töne;
3. braune bzw. Sepiatöne.

Warmschwarze Töne sind auf allen Papieren mit normalem Metol-Hydrochinon-Entwickler zu erzielen. Bromsilberpapiere geben mehr rein schwarze Töne, Chlorbromsilberpapiere meist ausgesprochen warmschwarze bzw. braunschwarze Töne. Ein Rezept ist z. B. (**Agfa-Lupex**):

1000 ccm Wasser	3 g Hydrochinon
1 g Metol	25 g Na_2CO_3 sicc.
13 g Na_2SO_3 sicc.	1 g KBr

Chlorsilberpapiere sind in der Regel in 1 Minute, Bromsilberpapiere in 2 bis 3 Minuten ausentwickelt (vgl. S. 369).

Ausgesprochen **blauschwarze** Töne lassen sich im allgemeinen nur auf Chlorsilberpapieren erzielen. Der blauschwarze Ton wird durch möglichst starken, konzentrierten Entwickler begünstigt.

Vorschrift:

1000 ccm Wasser	6 g Hydrochinon
2 g Metol	33 g Na_2CO_3 sicc.
25 g Na_2SO_3 sicc.	0,5 g KBr

Ausgesprochen **blauschwarzer** Ton:

1000 ccm Wasser	7 g Hydrochinon
5 g Metol	100 g K_2CO_3
50 g Na_2SO_3 sicc.	2,5 g KBr

Zum Gebrauch 1 Teil Entwicklerlösung mit 1 Teil Wasser verdünnen. Das Bild ist in höchstens 15 Sekunden ausentwickelt.

Die **Braunentwicklung** liefert bei geeigneten Papieren eine ganze Skala von Tönen, die sich über Grünschwarz (Sepia), Braun, Braunrot bis zu Gelbrot ausdehnen kann, je nach der Belichtung und der angewandten Entwicklerkonzentration. Die Emulsionen solcher Papiere sind meistens Chlorbromsilberemulsionen, doch können auch reine Chlorsilberemulsionen den Effekt geben (Panpapier von Lainer). Die Braunentwicklung wird vornehmlich vom Berufsphotographen bei Porträtaufnahmen angewandt. Es werden im allgemeinen zu diesem Zwecken nur Papiere mit chamois- (creme-) farbigem Untergrund verarbeitet, da die erzielten Töne mit diesem Untergrund am besten harmonieren. — Neuere Papiere, die sich vornehmlich zur Braunentwicklung eignen, sind z. B. „Mimosa Carbon braun" und „**Kodak-Kodura**"-Papier. Mit dem Kodurapapier lassen sich bei normaler Entwicklung und entsprechender Belichtung rein schwarze

Töne, bei Entwicklung mit verschieden verdünnten Entwicklern und entsprechender Belichtung grünschwarze, braune, rotbraune und gelbrote Töne erzielen.

Eine Entwicklervorschrift (s. a. Nietz [1e] und Huse) für Braunentwicklung ist:

1000 ccm Wasser	100 g K_2CO_3
20 g Hydrochinon	5 g KBr
50 g Na_2SO_3 sicc.	

Dieser Entwickler gibt z. B. mit Kodura in einer Verdünnung 1 : 3 Sepiatöne, 1 : 7 rotbraune und 1 : 10 rote Töne. Bei 1 : 7 beträgt die Entwicklungsdauer 5—7 Minuten.

Auch Diapositivplatten werden mit solchen für Braunentwicklung geeigneten Schichten hergestellt (z. B. Agfa-Diapositiv „Rötel").

Das Prinzip der Braunentwicklung dürfte bereits von L. Hermann Liesegang (1) (vgl. a. Lüppo-Cramer [17, 401], G. Hauberrisser [1] sowie Milbauer [1]) dem Hersteller des Panpapieres (heute durch die höherempfindlichen Chlorbromsilberpapiere überholt) richtig erkannt und gedeutet sein. Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, spielen zwei Faktoren eine Rolle bei der Braunentwicklung: Die Belichtungsdauer und die Entwicklerkonzentration. Je höher die Belichtungsdauer und je geringer die Entwicklerkonzentration, desto mehr wird der Ton des entwickelten Silbers nach Rot verschoben. Die Belichtung verlangt hierbei den 20—30fachen Wert der bei normaler Verarbeitung notwendigen Dauer an.

Der Farbton des entwickelten Silbers findet seine Erklärung in dem Verteilungszustand des Silbers. Das kompakte Silber hat eine schwarze Farbe, das hochdisperse Silber eine gelbe bis rote Färbung. Je grobkörniger der Niederschlag wird, desto mehr geht die Färbung von Gelb nach Rot, Braunrot, Braun, Sepia und Schwarzgrün über. Man kann beobachten, wie die Farbe des Silbers bei Überbelichtung und zu kräftig arbeitendem Entwickler sich während der Entwicklung mit dem Anwachsen der entwickelten Keime verändert. Das Bild erscheint zuerst gelb und wird dann allmählich braun und schließlich grün. Offenbar bewirkt also die starke Überbelichtung die Bildung sehr zahlreicher Entwicklungsansatzstellen (vgl. Kapitel II, C, b, γ, S. 290 ff.). Solange diese Ansatzstellen voneinander isoliert bleiben, erscheint das Bild gelb oder rot. Bei normaler Entwicklerkonzentration jedoch wachsen die zahlreichen einzelnen Ansatzstellen sehr bald ineinander oder koagulieren vielleicht auch zusammen, so daß kompaktes, schwarzgrünes Silber entsteht. Um dagegen die zahlreichen Entwicklungskeime entwickeln zu können, ohne daß sie miteinander zu groben Körnern verschmelzen, muß verdünnter Entwickler angewandt werden.

Einen bekannten Entwickler, der ebenfalls das Silber bei der Entwicklung in höher dispersem Zustand entwickelt als die übrigen gebräuchlichen Rapidentwickler, liefert das Brenzkatechin (s. J. M. Eder [6] und E. J. Wall [1]) ohne Sulfitzusatz.

Eine bewährte Vorschrift ist:

Brenzkatechinlösung	1 : 50
K_2CO_3-Lösung	1 : 10

Zum Gebrauch 1 : 1 mischen.

Fixiert werden die Entwicklungspapiere im allgemeinen nur in saurem Fixierbad (vgl. Kapitel II, D, Nr. 100, S. 339). Für die Theorie des Fixierprozesses bei den Papierschichten gelten die gleichen Vorstellungen, wie sie für die Negativschichten (Kapitel II, D, Nr. 98, S. 332) dargelegt wurden. Bei den Papierschichten ist allein zu berücksichtigen, daß hier im Gegensatz zu den Negativschichten die Fixierlösung von zwei Seiten in die Schicht eindringen kann. —

Die Fixierung der Papierschichten verläuft wesentlich schneller als die der Negativschichten, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Fixierung dringt von zwei Seiten in die Schicht ein.

2. AgCl fixiert infolge seiner größeren Löslichkeit schneller als AgBr (und AgJ) aus (vgl. auch S. 387, Abb. 241).

3. Die Korngröße ist geringer, d. h. also der Verteilungszustand, die aktive Oberfläche des Halogensilbers ist in den Papieren erheblich größer als in hochempfindlichen Negativschichten (vgl. Abb. 241).

Der **praktische Verwendungsbereich** der Entwicklungspapiere ist infolge ihrer relativ zu den anderen Papierarten wenig Zeit beanspruchenden Verarbeitung der umfangreichste aller photographischen Papierarten. So wird unter anderen das **Bromsilberpapier** verwandt, wenn von einem Negativ für industrielle Zwecke (Postkartenherstellung, Reklamebilder usw.) eine größere Auflage von Bildern herzustellen ist. Die Fabrikation solcher Massenauflagen geschieht in besonders für derartige Zwecke konstruierten Maschinen[1], welche die Bilder kontinuierlich und automatisch auf langen Rollen herstellen. Das Bromsilberpapier wird hierbei ruckweise von einer großen Rolle abgewickelt, wobei es zunächst automatisch belichtet und dann nacheinander, indem das Band durch die entsprechenden Tröge durchgezogen wird, entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet wird.

Solche Apparate sind z. B.:

1. der „Bromograph“ zum Herstellen von Postkarten usw.;

2. der „Famulus“- und „Kontophot“-Apparat zur Reproduktion von Druckschriften.

Getrocknet werden die Kopien in solchen Großbetrieben in rotierenden Schnelltrockenmaschinen (auch in Kopieranstalten, welche Amateurbilder kopieren), so daß z. B. der Bromograph in 20 Minuten flachgetrocknete (nicht rollende) Kopien in Massenauflage liefert.

118. Die Tonung von Kopien auf Entwicklungspapier. Ein besonderes und umfangreiches Kapitel der Verarbeitung der Entwicklungspapiere ist das **Tonen** der fertigen Bilder zur Erhöhung der Bildwirkung. Der schwarze Bildton kann durch das Tonen in einen nach Wunsch braunen, blauen, grünen, roten usw. Ton übergeführt werden.

Das Kernproblem der Tonungsverfahren besteht in der Auffindung von Reagenzien, die, ohne die Schicht zu zerstören oder die Weißen des Bildes mitanzufärben, das nicht sehr reaktionsfähige entwickelte Silber entweder in gefärbte Silberverbindungen oder andere gefärbte Metallverbindungen überführen.

Zweckmäßig werden die zahlreichen Tonungsverfahren eingeteilt in:

I. direkte Tonungsverfahren;

II. indirekte Tonungsverfahren.

Bei den direkten Tonungsverfahren wird mit Hilfe **einer** Operation das Silber des Bildes in eine gefärbte Verbindung übergeführt, während bei den indirekten Verfahren zunächst das Silber in eine meist ungefärbte Verbindung verwandelt wird, die dann durch weitere Behandlung der Schicht in die gefärbte, tonende Verbindung umgesetzt wird.

Von den **direkten Verfahren** sind im wesentlichen zwei Methoden hervorzuheben: Die **direkte Tonung mit Schwefel**, unter Bildung von braunem Schwefelsilber, und das **Ferrizyanidverfahren**, wobei je nach dem angewandten Metall verschieden gefärbte Ferrozyanidniederschläge gebildet werden.

---

[1] Hübner s. H. W. Vogel (4).

Von indirekten Verfahren sind wichtig: Die indirekte Schwefeltonung, bei der das Silberbild primär in Halogensilber und sekundär das Halogensilber in Silbersulfid übergeführt wird; weiter das Silberferrocyanidverfahren, wobei primär das entwickelte Silber in Silberferrocyanid umgewandelt wird, welches seinerseits sich leicht in gefärbte Metallferrocyanide umsetzen läßt.

Nachstehend sind die verschiedenen Verfahren noch einmal in einer Übersicht zusammengestellt, nach deren Reihenfolge unten auch die Besprechung der einzelnen Verfahren erfolgt.

Tonungsverfahren der Entwicklungspapiere.

I. Direkte Tonungsverfahren.

a) Direkte Schwefeltonung und Selentonung.

b) Ferrocyanidverfahren (Uranbad, Eisenbad, Kupferbad, Bleibad).

II. Indirekte Verfahren.

a) Indirekte Schwefeltonung (reine Schwefeltonung und Schwefelmetalltonung [Cu- und Hg-Bäder]).

b) Ferrocyanidverfahren (Schwefeltonung, Urantonung, Eisentonung).

In der nachfolgenden Besprechung der Tonungsverfahren sind nur die prinzipiellen Grundlagen zusammenfassend dargestellt. Bezüglich aller Einzelheiten wie auch praktischer Vorschriften und deren genaue Ausführung sei auf Spezialwerke, insbesondere auf die Monographie von Sedlaczek (3) (s. a. Namias [1]) verwiesen.

Direkte Tonungsverfahren. *Direkte Schwefeltonung und Selentonung.* Die direkte Schwefeltonung baut sich auf der bekannten Heparreaktion des Silbers auf.

Metallisches Silber reagiert z. B. mit Natriumsulfid nach der Gleichung:

$$2Ag + Na_2S + 2H_2O = Ag_2S + 2NaOH + H_2.$$

Diese Reaktion vollzieht sich jedoch, wie bekannt, an kompaktem Silber (z. B. Silberblech) nur sehr langsam, und auch das in dispersem Zustand befindliche entwickelte Silber ist der Schwefelung mit Sulfiden im allgemeinen, d. h. wenn es nicht unter besonderen Bedingungen sehr feinkörnig (wie z. B. bei der Braunentwicklung; s. oben) entwickelt ist, nur sehr schwer zugänglich. Um für die Praxis brauchbare Resultate zu erzielen, muß daher die hohe Reaktionsfähigkeit des Schwefels im statu nascendi mit herangezogen werden. Es wird im allgemeinen als schwefelabscheidende Substanz Natriumthiosulfat und als zersetzendes Reagens Alaun verwandt. In Lösung reagieren die beiden Substanzen zunächst in der Weise, daß sich Aluminiumthiosulfat bildet. Dieses zersetzt sich bei Erwärmung auf 40—50° C nach dem Schema:

$$Al_2(S_2O_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3SO_2 + 3S.$$

Der bei dieser Reaktion sich abscheidende Schwefel verbindet sich im statu nascendi mit dem entwickelten Silber zu braunem Silbersulfid, welches dem Bild einen braunen Ton verleiht (s. L. Baekeland [1]).

Frische Alaun-Thiosulfatbäder schwächen das Silberbild erheblich ab, indem offenbar Silber in Lösung geht. Um dieser unerwünschten Nebenreaktion zu begegnen, wird dem Bad Silbernitrat, Ammoniak und Jodkalium zugesetzt.

Eine gute, vielseitig erprobte Vorschrift für diese direkte „Warmschwefeltonung" ist die von der Kodak Co. angegebene:

Es werden 400 g Thiosulfat in 2 Liter heißen Wassers gelöst und 90 g Alaun zugesetzt. Unter Rühren wird 2—3 Minuten gekocht. Nach geringem Abkühlen wird hierzu eine Lösung von 1 g $AgNO_3$ in 30 ccm Wasser, der man tropfenweise Ammoniak von spez. Gewicht 0,880 bis zur Lösung des entstehenden

Niederschlags zugesetzt hat, gegeben. Schließlich werden 2 g KJ in 30 ccm Wasser zugefügt.

Während des Tonens der Kopien wird das Bad auf einer Temperatur von 40—50° C gehalten. Die Tonungsdauer beträgt ca. 15—20 Minuten. — Da das Bad die Schicht stark angreift und sie infolge der hohen Temperatur stark aufquillt, so müssen die Kopien vorher entweder in einem 5 proz. Alaunbad oder in einem 1 proz. Formalinbad gehärtet werden.

Die erzielten Töne sind tiefbraun bis purpurbraun. Das Verfahren eignet sich besonders auch für Bromsilberpapiere.

In neuerer Zeit wird bei der direkten Tonung der Schwefel vielfach durch das Selen ersetzt. Dies ist insofern von Vorteil, als sich mit Selen haltbare, guttonende Lösungen herstellen lassen, die in den Handel gebracht werden können und sehr einfach zu handhaben sind. Durch Verdünnen der käuflichen Lösung wird ein wirksames direktes Tonbad für alle Arten von Entwicklungspapieren erhalten.

Solche Selentonbäder[1] enthalten das Selen in Sulfiten oder auch organischen Lösungsmitteln gelöst (Kodaton [Kodak Co.], Coradon [„Agfa"], Carbon-Toner [Mimosa]). Die erhaltenen Töne sind braun, rotbraun und auch violett.

Ferricyanidverfahren. Eine Möglichkeit, das entwickelte Silber in Verbindungen verschiedenster Färbung überzuführen, bot sich in der schnell verlaufenden Reduktion des Ferricyanids durch metallisches Silber. Wird Silberpulver mit Ferricyankalium geschüttelt, so tritt folgende Reaktion ein:

$$4Ag + 4K_3[Fe(CN)_6] = Ag_4[Fe(CN)_6] + 3K_4[Fe(CN)_6].$$

Es entsteht also Ferrocyanid. Da die Schwermetall-Ferricyanide im allgemeinen löslich in Wasser sind, die Ferrocyanide jedoch unlösliche und gefärbte Niederschläge liefern, kann ein Ferricyanidbad, welches ein gelöstes Schwermetallsalz enthält, zur Einwirkung auf metallisches Silber gebracht werden, wobei dieses Ferrocyanid bildet und somit Metallferrocyanid ausfällt.

Im einzelnen finden folgende Vorgänge statt:

In dem Tonbad, welches Kaliumferricyanid und das Metallsalz ($Me''[NO_3]_2$) enthält, stellt sich das Gleichgewicht ein:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3Me(NO_3)_2 \rightleftarrows Me_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KNO_3.$$

Es bildet sich also Metallferricyanid. Dieses ist in Wasser löslich, bleibt infolgedessen in Lösung und reagiert mit dem Silber in folgender Weise:

$$2Me_3[Fe(CN)_6]_2 + 4Ag = \underset{\text{Unlöslich, weiß.}}{Ag_4[Fe(CN)_6]} + \underset{\text{Unlöslich, farbig.}}{3Me_2[Fe(CN)_6]}.$$

Das Metallferricyanid wird vom Silber zu Ferrocyanid reduziert, welches unlöslich ist und infolgedessen ausfällt. Die Färbung des ausfallenden Metallferrocyanids ergibt den Ton. Außerdem wird noch der an der Reaktion beteiligte Teil des Silbers in weißes, wasserunlösliches Silberferrocyanid umgewandelt.

Der Beweis, daß der Tonungsprozeß dem obigen Schema entsprechend verläuft, konnte auf verschiedene Weise geführt werden.

Zunächst wiesen LUMIÈRE (*6*) und SEYEWETZ analytisch nach, daß die Zusammensetzung der Bildsubstanzen, welche durch Tonen entwickelter Silberbilder mit Metallferricyaniden erhalten worden sind, stets Metall, Eisen bzw. die Gruppe $[Fe(CN)_6]''''$ und Silber enthalten. Dabei wurde immer mehr Ag gefunden als der dem Ag (abzüglich der dem Metall) zukommenden Fe- bzw. $[Fe(CN)_6]''''$-Menge entspricht. Hieraus folgt, daß erstens, wie es obiges Schema verlangt, bei der Tonung $Ag_4[Fe(CN)_6]$ und $Me_2[Fe(CN)_6]$ entstehen, und zweitens, daß das entwickelte Ag des Bildes im allgemeinen nicht vollkommen zur Reaktion gelangt,

[1] Literatur über solche Tonbäder s. z. B. WENTZEL (*2*, 303).

Weiterhin untersuchte Sedlaczek (2, 11, 17) die Einwirkung von Silberpulver auf Ferrizyankalium bzw. auf Ferrizyankalium + Metallsalz. Dabei wurde gefunden:

1. Bei Einwirkung von Silberpulver auf Ferrizyankalium (ca. 0,1 %) allein ist nach minutenlanger Einwirkung noch unreduziertes Ferrizyankalium nachweisbar.

2. Bei Einwirkung von Silberpulver auf Ferrizyankalium + Metallsalz, d. h. also auf Metallferrizyanid verläuft die Reduktion des Ferrizyanids momentan (bei genügender Menge Metallsalz).

3. Zur völligen Umsetzung einer gegebenen Kaliumferrizyanidmenge durch Silber sind auf 1 Mol. Ferrizyanid 1,5 Mol Me''-Salz erforderlich.

Durch diese Beobachtungen wird bewiesen, daß die oben angeführten Ionengleichungen (Gleichgewicht) sowohl als solche wie auch in ihren stöchiometrischen Verhältnissen den Tatsachen entsprechen (2 Mol. $K_3[Fe(CN)_6]$: 3 Mol. $Me_2(NO_3)_2$ = 1 : 1,5).

Um die Ferrizyanid-Tonbäder für die Praxis verwendbar zu machen, sind prinzipielle Maßnahmen zur Verhinderung unerwünschter Nebenwirkungen zu treffen:

1. Die Tonungsbäder sind zu stabilisieren und in ihrer Reduzierbarkeit abzustimmen.

2. Die in den meisten Fällen erfolgende Koagulation der Gelatine durch die Tonungsbäder bzw. Bildung farbiger Gelatinemetallverbindungen ist zu verhindern.

Die erstgenannte Maßnahme soll verhindern, daß das Tonbad von anderen Substanzen als vom Silber reduziert wird.

Da nämlich auch die Gelatine der Schicht ein geringes Reduktionsvermögen aufweist, so tritt in den meisten Fällen ohne entsprechende Maßnahmen die Reduktion des Tonbades, also die Tonung, nicht nur am Silber der Schicht, sondern in geringem Maße in der ganzen Schicht auf. Hierdurch werden die weißen Flächen im Bild angefärbt, so daß eine der wichtigsten Eigenschaften, die für die Güte des Tonbades bestimmend ist — nämlich die Erhaltung reiner Weißen beim Tonen — verlorengeht. Außerdem ist die Haltbarkeit der Tonbäder ohne Zusätze sehr gering.

Die Reduzierbarkeit der Ferrizyanidtonbäder läßt sich in der gewünschten Weise sehr einfach abstimmen, indem das tonende Metallion des Bades in ein schwerer reduzierbares komplexes Ion übergeführt wird. Als Komplexionenbildner haben sich vornehmlich einige organische Säuren sowie deren Alkalisalze bewährt. Es sind dies die Oxalsäure, Zitronensäure und Weinsäure. Die Wirkungen der freien Zitronensäure und Weinsäure sind allerdings nicht sehr groß. Wesentlich vorteilhafter sind hier die Alkalisalze. In der Größe der Wirksamkeit stehen an erster Stelle die Oxalsäure und Alkalioxalate. Es folgen die Zitrate und schließlich die Tartrate. Durch genügend großen Zusatz von Oxalsäure bzw. Kaliumoxalat zu einem Ferrizyanidtonbad läßt sich die Reduzierbarkeit des Bades durch Silber völlig aufheben, so daß es nicht mehr tont.

Infolge der verschiedenen Beständigkeit der einzelnen Komplexe ist es möglich, diese durch Zusatz starker Säuren in verschiedenem Maße zu spalten und dadurch die Reduzierbarkeit des Tonbades wieder zu erhöhen. Durch Zusatz geringer Mengen von Salzsäure ist es z. B. möglich, ein infolge Komplexionenbildung nicht mehr tonendes Bad wieder tonungsfähig zu machen. Bei gewissen Tonbädern wie z. B. bei dem Uran-Ferrizyanidbad hat der Säurezusatz außerdem noch einen Einfluß auf den erzielten Ton (s. Uranbad).

Die zweite obengenannte Maßnahme begegnet der unerwünschten Einwirkung der Metallsalze auf die Gelatine. Die meisten Metallsalze koagulieren

Gelatine, indem gefärbte, zähe Massen ausfallen. Derartige Reaktionen zwischen der Gelatine der Schicht und dem Metallsalz des Tonbades färben ebenfalls die weißen Flächen im Bilde an und sind daher auszuschalten. Für die Komponente des Uranferrizyanidtonbades, das Uranylnitrat [$(UO_2)(NO_3)_2$] wurde gefunden, daß stark verdünnte Lösungen von $(UO_2)(NO_3)_2$ Gelatinelösung nicht fällen. Stärkere Lösungen koagulieren Gelatinelösung unter Bildung einer zähen, gelben, gummiartigen Masse, die im Überschuß des Fällungsmittels eine geringe Löslichkeit besitzt. Ferrizyankalium fällt Gelatine nicht.

Wird zu Urannitratlösungen, die infolge ihrer geringen Konzentration Gelatine nicht mehr fällen, Ferrizyankalium gefügt, so daß sich Uranylferrizyanid bildet, so fällt Gelatine aus. Die Metallferrizyanide haben also offenbar eine gegenüber den gewöhnlichen Metallsalzen (Nitraten, Chloriden usw.) noch erhöhte koagulierende Wirkung auf Gelatine.

Abhilfe gegen die Reaktionen zwischen Gelatine und den Metallsalzen kann auf zwei Wegen geschaffen werden: Erstens kann die Reaktionsfähigkeit des Metallsalzes und zweitens die der Gelatine herabgesetzt werden. Der erste Weg begegnet den Forderungen der ersten Maßnahme zur Erniedrigung der Reduzierbarkeit des Tonbades. Infolgedessen wird auch hier die Bindung der Metallionen zu Ionenkomplexen zum Ziel führen. Tatsächlich heben auch Oxalate, Zitrate und Tartrate die koagulierende Wirkung der Metallsalze gegenüber Gelatine weitgehend auf. Gleiche Wirkung hat außerdem die Erhöhung der H-Ionen-Konzentration, also Zusatz von starken Säuren (HCl, H_2SO_4). Da diese jedoch die Metallionenkomplexe zerstören, die Metallionenkomplexe jedoch zur Stabilisierung der Tonbäder unbedingt erforderlich sind, kann der Säurezusatz nur in beschränktem Maße angewandt werden.

Die Wirkung der Komplexbildner (Oxalate usw.) kann unterstützt werden durch Verminderung der Reaktionsfähigkeit der Gelatine, indem diese mit Alaun gegerbt wird. Es ist bekannt, daß Gelatine mit Alaun eine unlösliche Aluminiumgelatineverbindung liefert. Andererseits werden die Al-Salze weder durch Ferri- noch durch Ferrozyankalium gefällt.

Da jedoch die Al-Salze ebenfalls mit den Komplexbildnern (Oxalaten usw.) Komplexe bilden, so werden sie zum Teil die Wirkung derselben bezüglich der Erhöhung der Stabilität der Tonbäder aufheben. Wie weit die Al-Zusätze bzw. die Al-Ionen mit den Anionen der sogenannten Salze in Gegenwart der Metallionen des Tonbades Komplexe bilden und so die Bildung der Metallkomplexionen verhindern, hängt von der Beständigkeitskonstante des jeweiligen Metall- und des Al-Komplexes ab. Je nachdem die Beständigkeitskonstante des Al-Komplexes oder des Metallkomplexes größer ist, wird sich das Ionengleichgewicht nach der einen oder anderen Seite verschieben. Der Zusatz von Al-Salzen zum Tonbad muß diesen Verhältnissen Rechnung tragen und dementsprechend ermittelt werden.

In typischer Weise verschieden verhalten sich in der eben besprochenen Art das Uranferrizyanid- und das Kupferferrizyanidbad. Während es möglich ist, die Reduzierbarkeit des Uranbades (durch Silber) durch Zusatz von Alkalioxalat gänzlich aufzuheben, ist dies bei dem Kupferbad nicht der Fall. Die Beständigkeit des Uranoxalations ist also offenbar größer als die des Kupferoxalations. Infolgedessen wird auch ein Zusatz von Alaun zum Kupferbad den Kupferkomplex viel weitgehender aufspalten als beim Urantonbad den Urankomplex. Die Stabilität des Kupferbades wird also durch Alaunzusatz wesentlich mehr herabgesetzt als die des Uranbades.

Zusammenfassend sollen noch einmal in übersichtlicher Weise die Komponenten eines Ferrizyanidtonbades mit ihren Funktionen angegeben werden:

1. Ferricyankalium. — Wird durch das Silber des Bildes zu Ferrocyanid reduziert (tonende Bestandteile).

2. Metallsalz. — Bildet die tonende Substanz, das Metallferrocyanid (tonende Bestandteile).

3. Alkalioxalat (Zitrat, Tartrat). — Bindet das Metallion zu einem Komplex. Erniedrigt dadurch die Reduzierbarkeit des Tonbades und die fällende Wirkung des Metallsalzes für Gelatine. — Erhaltung der reinen Weißen im Bild.

4. Alaun. — Gerbt die Gelatine, vermindert daher ihre Reaktionsfähigkeit mit dem Metallsalz. — Da Alaun mit dem Metallsalz Komplexe bildet, also die Wirkung der Oxalate usw. zum Teil aufheben kann (Beständigkeit des Metall- und Alaunkomplexes), ist die richtige Dosierung des Alauns von Wichtigkeit.

Nach Bedarf: 5. Salzsäure oder Schwefelsäure (in geringen Mengen). — Starke Säuren (H-Ionen) zerstören die Metalloxalatkomplexe, erhöhen also die Reduzierbarkeit des Tonbades. Durch Säurezusatz ist daher die Tonungsgeschwindigkeit des Bades sehr einfach zu regulieren.

Nach den vorstehenden Gesichtspunkten sind von SEDLACZEK die gebräuchlichsten Ferrizyanidtonbäder untersucht und für sie die optimalen Zusammensetzungen ermittelt worden.

Als tonende Metalle kommen vornehmlich in Betracht: Uran (braune Töne), Eisen (blau-grüne Töne), Kupfer (rote Töne). Eine besondere Stellung zwischen direkten und indirekten Verfahren nimmt das Bleibad ein. Dem allgemeinen Brauch entsprechend soll es anschließend an die direkten Ferrizyanidverfahren besprochen werden. Mit Hilfe des Bleibades und nachfolgender Behandlung mit Metallsalzen können die verschiedensten Töne hergestellt werden.

Das Uran-Ferrizyanidbad. Das Uranbad enthält als tonendes Metallsalz Urannitrat ($UO_2(NO_3)_2$). Bei der Reduktion des Bades (vgl. Schema auf S. 402) fällt rotbraunes Uranferrocyanid aus.

Um ein Bild für die Wirksamkeit der Alkalisalze organischer Säuren auf die Stabilität des Uranbades im speziellen und auf die des Ferrizyanidbades im allgemeinen zu erhalten, sind in Tabelle 215 die entsprechenden Daten nach SEDLACZEK (5) wiedergegeben:

Tabelle 215.
Verminderung der Reduzierbarkeit (Tonungsgeschwindigkeit) eines Uranferrizyanidbades — Zusammensetzung: 10 proz. an $(UO_2)(NO_3)_2$ und 10 proz. an $K_3[Fe(CN)_6]$ — durch Zusatz von organischen Säureanionen.

Zugesetztes Anion		Zur Aufhebung der Tonungsfähigkeit notwendige Menge pro 10 ccm Bad	Salzsäure 10 proz., welche notwendig ist, um die Tonungsfähigkeit des Bades wiederherzustellen, pro 10 ccm Bad ccm	
Anion	Verbindung			
C_2O_4''	$H_2C_2O_4$	0,5 ccm (gesättigt)	0,1	nicht durch organische Säuren
	$K_2C_2O_4$	0,5 ccm (10 proz.)	0,1	
	$(NH_4)_2C_2O_4$	1 ccm (gesättigt)	0,1	
$C_6H_5O_7'''$ (Zitrat)	$K_3(C_6H_5O_7)$	0,5 ccm (10 proz.)	0,1	auch durch organische Säuren
$C_4H_4O_6''$ (Tartrat)	$KNaC_4H_4O_6$	0,7 ccm (10 proz.)	0,1	

In gleicher Weise wie in der vorstehenden Tabelle sind die Zusatzmengen von Komplexbildnern zur Aufhebung der Koagulationswirkung auf die Gelatine ermittelt worden.

Wird schließlich noch aus den oben erörterten Gründen Alaun dem Tonbad zugesetzt, so ergeben sich folgende optimale (d. h. bei größter Stabilität der Tonungslösung keine Gelatinekoagulation) Zusammensetzungen des Tonbades bei Verwendung verschiedener Komplexbildner:

Tabelle 216. Optimale Zusammensetzungen des Uranferrizyanidtonbades bei Verwendung verschiedener Komplexbildner (Anionen organischer Säuren) und Alaun.

Stammlösung: $(UO_2)(NO_3)_2$ . . . . 0,5 ccm 10proz.
$K_3[Fe(CN)_6]$ . . . . 0,2 ccm 10proz.
Wasser . . . . 10 ccm
Alaun . . . . 1 ccm (gesättigt)

Komplexbildner: $H_2C_2O_4$ (ges.) . . . . 0,5 ccm
oder $K_2C_2O_4$ 10proz. . . . . 0,5 ccm
oder $(NH_4)_2C_2O_4$ 10proz. . . . . 1,0 ccm
oder $K_3C_6H_5O_7$ 10proz. (Zitrat) . . . . 0,5 ccm
oder $KNa(C_4H_4O_6)$ (Tartrat) . . . . 0,7 ccm

Auf den erzielten Ton hat bei dem Uranbad besonders die mehr oder minder große Reduzierbarkeit des Bades durch das Silber Einfluß, und zwar wird im allgemeinen der Ton bei den leicht reduzierbaren, also schnell tonenden Bädern rotbraun, während er bei den schwer reduzierbaren Bädern rein braun wird. Dementsprechend tonen die Bäder, welche sehr stabile Komplexe wie Oxalatkomplexe und Zitratkomplexe enthalten, braun, während die weniger stabilen Komplexe enthaltenden Bäder (Tartratkomplexe) rotbraun tonen. Ebenso verschiebt ein Zusatz von Salzsäure, der ja die Komplexe zum Teil zerstört und die Tonungsgeschwindigkeit erhöht, die Nuance des Tones von Braun nach Rotbraun.

Keinen Einfluß auf den Ton hat das Verhältnis Uranylnitratkonzentration zu Ferrizyankaliumkonzentration im Bad.

Entsprechend den Eigenschaften des beim Tonen gebildeten Uranferrozyankaliums sind die Uranbilder leicht in Alkalien sowie in oxydierenden Lösungen (angesäuerten Chromat- bzw. Permanganatlösungen; Bildung des löslichen Ferrizyanids) löslich. Gegen verdünnte Säuren sind sie dagegen beständig.

Da die in Uranbädern getonten Bilder unter anderen auch weißes Ferrozyansilber enthalten (vgl. das allgemeine Reaktionsschema auf S. 402), ist es vorteilhaft durch nachträgliches Baden der Bilder in Schwefelwasserstoff das für die Tonungswirkung ungenützte weiße Ferrozyansilber in Ag_2S umzuwandeln. Die nachträgliche Schwefelung ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung:

1. Es wird der tiefe, angenehm dunkelbraune Ton des Bildes verstärkt.
2. Es wird das Auftreten bronzierender Flecken verhindert, die bei urangetonten Bildern nach einiger Zeit leicht entstehen.

Einige praktisch erprobte Rezepte, welche die Wirkungsweise des Uranbades in typischer Weise charakterisieren, sind:

Nr.	$(UO_2)(NO_3)_2$ 10proz. ccm	$K_3[Fe(CN)_6]$ 10proz. ccm	$(NH_4)_2C_2O_4$ gesättigt ccm	Al-Ammon-Alaun gesättigt ccm	K-Na-Tartrat 10proz. ccm	HCl 10proz.	Wasser	Ton
1	5	2	10	—	—	1	80	tiefbraun
2	5	2	10	10	—	—	80	warmbraun
3	5	2	—	—	7	0,5	80	braun
4	5	2	—	10	5	1,0	80	rotbraun

Das Eisenbad. Als tonendes Metallsalz wird im allgemeinen der Eisenammoniakalaun angewandt. Bei der Bildung von Ferrozyankalium fällt infolgedessen Berlinerblau, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, aus.

Die optimalen Zusammensetzungen der Eisenbäder bei Verwendung verschiedener Zusätze sind von SEDLACZEK (9) nach den gleichen Gesichtspunkten wie bei dem Uranbad ermittelt worden. Die endgültigen Werte (bei Gegenwart von Alaun und Komplexbildner) sind in Tabelle 217 wiedergegeben.

Tabelle 217. Optimale Zusammensetzung der Eisenbäder.

Stammlösung:	Ferriammoniumalaun, 10proz.	0,25 ccm
	$K_3[Fe(CN)_6]$, 10proz.	0,20 ccm
	Wasser	10,00 ccm
	Alaun, gesättigt	1,0 ccm
Komplexbildner:	$K_2C_2O_4$, 10proz.	0,6 ccm
oder	$(NH_4)_2C_2O_4$, gesättigt	1,2 ccm
oder	$H_2C_2O_4$, gesättigt	0,6 ccm
oder	$K_2C_4H_4O_6$, 10proz.	0,2 ccm
oder	$KNa(C_4H_4O_6)$, 10proz.	0,3 ccm

Die mit dem Eisenbad getonten Bilder haben im allgemeinen einen tiefblauen Ton. Nachträgliche Schwefelung mit Schwefelwasserstoff (s. a. Uranbad) ergibt einen grünen Ton.

Eine Vorschrift für die Praxis ist:

Eisenalaun, 10proz.	2,5 ccm	
$K_3[Fe(CN)_6]$, 10proz.	2,0 ccm	
Oxalsäure, gesättigt	6,0 ccm,	tiefblauer Ton
Al-Ammonalaun, gesättigt . .	10,0 ccm	
Salzsäure, 10proz.	0,5 ccm	
Wasser	90,0 ccm	

Die im Eisenbad getonten Bilder sind entsprechend den Eigenschaften des Berlinerblau gegen Alkalien sehr unbeständig, gegen Säuren dagegen widerstandsfähiger, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße wie die mit Uran getonten Bilder.

Das Kupferbad. Als tonendes Metallsalz findet gewöhnlich das Kupfersulfat Anwendung. Bei der Tonung bildet sich das rotbraune Kupferferrocyanid ($Cu_2[Fe(CN)_6]$). Die erzielten Töne sind violett bis rotbraun.

Die Zusätze der Komplexbildner haben beim Kupferbad außer den allgemeinen die Tonungswirkungen verbessernden Zwecken noch den besonderen Zweck, das unlösliche Kupferferricyankalium, welches beim Ansetzen des Bades, d. h. beim Mischen von $CuSO_4$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ ausfällt, in Lösung zu bringen. Infolgedessen sind beim Kupferbad — gegenüber den anderen Bädern — erhöhte Zusätze der Komplexbildner notwendig.

Die Kupferbäder können im Gegensatz zu den Uran- und Eisenbädern sowohl sauer wie auch alkalisch angewandt werden.

Als optimale Zusammensetzung der Kupferbäder mit verschiedenen Komplexbildnern sowie mit Alaun ergab sich:

Tabelle 218. Optimale Zusammensetzung der Kupferbäder.

Stammlösung:	$CuSO_4$, 10proz.	0,4 ccm
	$K_3[Fe(CN)_6]$, 10proz.	0,8 ccm
	Wasser	10,0 ccm
	Alaun, gesättigt	1,0 ccm
Komplexbildner:	$(NH_4)_2C_2O_4$, gesättigt	4,0 ccm
oder	$K_2C_2O_4$, 10proz.	4,0 ccm
oder	$K_3C_6H_5O_7$, 10proz. (Zitrat) .	2,5 ccm

Eine Vorschrift zur Erzielung roter bis violettbrauner Töne ist:

$(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung, gesättigt	20 ccm
$CuSO_4$-Lösung, 10proz.	4 ccm
$K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung, 10proz.	3 ccm
Kohlensaure Ammonlösung, 10proz.	1 ccm
Wasser	80 ccm

Die Zusammensetzung des Bades ist in der angegebenen Reihenfolge vorzunehmen.

Die nachträgliche Schwefelung der im Kupferbad getonten Bilder ergibt einen braungelben Ton.

Da die im Kupferbad getonten Bilder sowohl gegen Alkalien wie auch gegen Säuren beständig sind, **übertrifft die Kupfertonung** sowohl die Urantonung wie auch die Eisentonung **an Haltbarkeit.**

Das Bleibad. Wie schon oben erwähnt, nimmt das Bleibad eine Mittelstellung zwischen direktem und indirektem Verfahren ein, da das zunächst gebildete Bleiferrocyanid eine weiße und infolgedessen nicht farbigtonende Verbindung ist. Erst durch Umwandlung des reaktionsfähigen Bleiferrocyanids in andere gefärbte Metallferrocyanide wird eine farbige Tonung herbeigeführt. Es ist einleuchtend, daß auf diese Weise eine ganze Reihe verschiedener Töne erhalten werden kann.

Da das Bleibad, bestehend aus $Pb(NO_3)_2$ und $K_3[Fe(CN)_6]$, wesentlich beständiger ist als die übrigen Bäder (insbesondere als das Uran- und das Eisenbad), erübrigt sich hier der Zusatz stabilisierender Komplexbildner. Auch die Gelatine koagulierende Wirkung des Bleibades ist praktisch zu vernachlässigen. Dagegen kann durch Bildung unlöslicher basischer Bleiverbindungen leicht die Güte der im Bleibad getonten Bilder beeinträchtigt werden, indem die Weißen im Bild angefärbt werden. Um dies zu verhindern, sind die Bleibäder stets in schwach salpetersaurer Lösung zu verwenden, und die Bilder stets, bevor sie gewässert werden (vor dem sekundären Tonen), in salpetersäurehaltigem Wasser zu waschen.

Als primäres Bad kann verwendet werden eine Lösung von:

$Pb(NO_3)_2$, 10proz. . . .	15 ccm	HNO_3, 10proz.	1 ccm
$K_3[Fe(CN)_6]$, 10proz. . .	10 ccm	Wasser	75 ccm

Die Bilder bleichen in diesem stark durch $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$ gefärbten Bad aus. Sind sie weißgelb geworden, so werden sie ohne Spülung in Wasser sorgfältig in Salpetersäure 1 : 1000 gewaschen, bis die Weißen rein weiß geworden sind und ihren Gelbstich (durch das Bleiferricyanid) vollkommen verloren haben.

Zur Weiterbehandlung, also zur eigentlichen Tonung, kommen folgende Metallsalze in Betracht:

1. Urannitrat . . . . braunroter Ton,
2. Eisenalaun . . . . blauer Ton,
3. Kupfersulfat . . . . roter Ton,
4. Kaliumpermanganat . . . . gelbbrauner Ton,
5. Kaliumchromat . . . . gelber bis rotgelber Ton.

Schließlich läßt sich durch Schwefelung der Bilder in

6. Na_2S ein schwarzbrauner Ton

erzielen.

Das Uran- und Eisenbad wird mit Bromkalium und Salpetersäure angesetzt:

$UO_2(NO_3)_2$ bzw. Eisenalaun, 10proz.	20—30 ccm
KBr, 10proz.	12 ccm
HNO_3, 10proz.	1 ccm
Wasser	70 ccm

Als Kupferbad wird nur salpetersäurehaltige $CuSO_4$-Lösung (5%) angewandt.
Das Kaliumpermanganatbad soll ammoniakalisch sein:

$KMnO_4$, 10proz.	1 ccm
Ammoniak, 10proz.	3 ccm
Wasser	100 ccm

Das Kaliumchromatbad ist eine wäßrige Lösung von K_2CrO_4.

Durch Überlagerung der Eisen- und der Chromattonung (Blau + Gelb) sind leicht grüne Töne (Eisenalaun 1 g, $K_2Cr_2O_7$ 0,5 g, KBr 0,5 g, Wasser 100 ccm) zu erzielen, wie auch das Bleibad die Grundlage zum Mehrfarbenverfahren (s. SEDLACZEK [2, 93; 3]) bildet. Bei den Mehrfarbenverfahren werden die Tonungs-

lösungen mittels eines Pinsels in möglichst konzentrierter Form auf die entsprechenden Bildstellen des Bleibildes aufgetragen, so daß ein mehrfarbiges Bild entsteht.

Indirekte Tonungsverfahren. Bei den indirekten Tonungsverfahren wird das Silber primär zu einer farblosen Silberverbindung ausgebleicht. Die Reaktionsfähigkeit der Silberverbindung ist wesentlich größer als die des metallischen Silbers, so daß sie leicht entweder in gefärbte Silberverbindungen oder in gefärbte Metallverbindungen (falls das Anion des primär gebildeten Silbersalzes zur Tonung ausgenutzt wird) übergeführt werden kann.

Als Silberverbindungen, zu denen das Silberbild ausgebleicht wird, kommen praktisch nur zwei in Betracht:

1. Silberbromid, Silberchlorid (Silberhalogen);
2. Silberferrocyanid.

Ausbleichverfahren, welche zu Silberhalogen führen. Als Reagenzien, welche das Silberbild in Silberhalogenid umwandeln, können verwandt werden:

1. $K_2Cr_2O_7 + KBr$ in salzsaurer Lösung,
2. $KMnO_4 + NH_4Cl$,
3. $K_3[Fe(CN)_6] + KBr$,
4. $FeCl_3 + HCl + KBr$.

Während nach 1, 3 und 4 die Bildung von AgBr leicht zu überblicken ist, soll für das Verständnis der Wirkungsweise des $KMnO_4$ erwähnt werden, daß $KMnO_4$ ohne Zusatz von Säuren auf Silber einwirkt. Bei dieser Reaktion entstehen vermutlich Silbersauerstoffverbindungen. Diese setzen sich mit Ammoniumchlorid zu Chlorsilber (s. SEDLACZEK [7]) um:

$$Ag_2O + 2NH_4Cl = 2AgCl + 2NH_3 + H_2O.$$

Da sich das Permanganat bei der Umsetzung reduziert, lagert sich an den Bildstellen MnO_2 ab. Dieses kann entweder mit Oxalsäure oder schwefliger Säure entfernt werden, oder aber durch salzsaure Schwefelwasserstofflösung in $MnCl_2$ übergeführt werden, falls das Chlorsilber zwecks Tonung des Bildes in Schwefelsilber umgesetzt werden soll:

$$MnO_2 + 2HCl + H_2S = MnCl_2 + 2H_2O + S.$$

↓ Führt im statu nascendi das AgCl in Ag_2S über.

Praktische Vorschriften für ein Bichromat- und Ferricyankalium-Ausbleichbad sind:

I. $K_2Cr_2O_7$-Ausbleichbad:

$K_2Cr_2O_7$, gesättigt	10 ccm	KBr-Lösung, 10proz.	10 ccm
HCl, 10proz.	10 ccm	Wasser	70 ccm

II. $K_3[Fe(CN)_6]$-Ausbleichbad:

$K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung, 10proz. .	20 ccm	Wasser	65 ccm
KBr-Lösung, 10proz.	7 ccm	Ammoniak, 25proz.	8 ccm

(Der Zusatz von Ammoniak verschiebt den Ton des Bildes von Gelb nach Braun.)

In der Praxis kommt im allgemeinen nur das Ferricyankaliumbleichbad zur Anwendung, da es den anderen Bleichbädern gegenüber den Vorzug gefahrloserer Handhabung (keine Säuren wie z. B. das Bichromatbad, Geruchlosigkeit!) und größerer Haltbarkeit hat. Das Ausbleichen des Silberbildes erfolgt meist schnell, ist jedoch — wie auch der erzielte Ton — stark abhängig von der Dispersität des entwickelten Silbers.

Als sekundärer Tonungsprozeß für die nach den angegebenen Verfahren ausgebleichten und in Silberhalogenid übergeführten Bilder wird in der Praxis fast ausschließlich die Schwefelung angewandt. Hierzu sind empfohlen worden: H_2S-Lösung, Na_2S, $(NH_4)_2S$, BaS; das getonte Bild besteht aus Ag_2S; weiterhin:

Alkalisulfoantimoniate, -stannate, -wolframate und -molybdate; das getonte Bild besteht bei Verwendung dieser Substanzen aus dem Silbersalz des jeweils verwandten Sulfosalzes.

Bei der Verwendung von Na_2S ist auf Verunreinigungen und vor allem auf Oxydationsprodukte des Na_2S zu achten, da hierdurch leicht gelbbraune Töne entstehen. Diese Schwierigkeiten können durch den Gebrauch von H_2S-Lösung oder BaS-Lösung vermieden werden.

Der auf dem Wege der Schwefelung erzielte Ton ist braun und abhängig von der Dispersität des entwickelten Silbers. Die Konzentration der S''-Lösung ist von untergeordneter Bedeutung für die Tonung. Man verwendet meist 1proz. Lösungen. Fein verteiltes Silber ergibt gelbe Töne, gröberes Silber braune Töne. Die mit den Sulfosalzen erhaltenen Töne sind rotbraun bis violettbraun.

Die Umsetzung des entwickelten Silbers in das Silberhalogen kann noch durch eine andere Gruppe von Substanzen vollzogen werden, und zwar durch gewisse Metallsalze, deren unlösliche Reduktionsprodukte bei der Tonung mitwirken.

Solche Substanzen sind unter anderen Kuprichlorid und Merkurichlorid. Bei Gegenwart von KBr bleichen die Lösungen dieser Salze das Silberbild zu Silberhalogenid aus. Dabei scheiden sich jedoch außerdem an den Bildstellen noch die unlöslichen Kupro- bzw. Merkuroverbindungen, also CuCl und AgCl ab. Diese Niederschläge gehen nun ebenfalls mit dem Silberhalogenid bei der Tonung leicht in farbige Salze, z. B. in schwarze Sulfide (bei der Schwefelung) über und verstärken somit den Tonungseffekt. Wird z. B. als sekundäres Tonungsbad bei den HgCl-AgCl-Bildern Thiosulfatlösung oder Natriumsulfitlösung angewandt, so wird das AgCl herausgelöst und als tonende Substanz wirkt nur noch das HgCl allein, indem es in schwarzbraunes HgS bzw. in den schwarzvioletten Hg-Sulfitkomplex übergeführt wird.

Silberferrocyanidverfahren. Die indirekten Silberferrocyanidverfahren beruhen auf dem gleichen Prinzip wie die direkten Silberferrocyanidverfahren. Es wird die Reaktionsfähigkeit des metallischen Silbers mit Ferricyaniden ausgenutzt. Während jedoch bei den direkten Verfahren in einem Prozeß ein Metallferricyanid direkt zu dem unlöslichen Metallferrocyanid reduziert wird, welches sich als tonender Niederschlag an den Bildstellen ablagert, wird bei dem indirekten Verfahren zunächst das entwickelte Silber in Ferrocyansilber umgewandelt und in einem zweiten Prozeß das Ferrocyansilber in ein tonendes, farbiges Metallsalz umgesetzt.

Die Einwirkung des Ferricyankaliums auf das Silber verläuft ohne Zusätze zur Bleichlösung nicht schnell genug, wahrscheinlich infolge der Bildung einer Schicht von Ferrocyansilber um die Silberkörner, die dem Ferricyankalium die weitere Einwirkung auf das Silber verwehrt.

Der Zusatz von Reagenzien, welche eine geringe Lösungsfähigkeit für Silberferrocyanid besitzen, wie z. B. Ammoniak oder Ammoniumkarbonat, erhöht die Geschwindigkeit der Silberferrocyanidbildung.

Als sekundäre Tonungslösungen kommen die bereits beim direkten Ferrocyanidverfahren erwähnten Lösungen, insbesondere H_2S bzw. Na_2S-Lösung (brauner Ton), $(UO_2)(NO_3)_2$- (mit KBr) Lösung und Eisenalaunlösung (mit KBr, salzsauer) zur Anwendung.

Vorschrift für Bleichlösung:

$K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung, 10proz.	25 ccm
Wasser	65 ccm
Ammoniak, 10proz.	10 ccm

Vorschrift für Tonungslösungen:

Uranbad:	$(UO_2)(NO_3)_2$-Lösung, 10proz.	30 ccm	brauner Ton.
	KBr-Lösung, 10proz.	15 ccm	
	Wasser	70 ccm	
Eisenbad:	Eisenalaunlösung, 10proz.	20 ccm	blauer Ton.
	KBr-Lösung, 10proz.	10 ccm	
	HCl-Lösung, 10proz.	5 ccm	
	Wasser	70 ccm	

In neuerer Zeit sind auch Tonungsverfahren mit **Edelmetallen** für Entwicklungspapiere von STEIGMANN (*1, 2*) empfohlen worden, nachdem schon früher die Edelmetalltonung zur Verbesserung von mißfarbigen Tönen in rein schwarze bzw. blauschwarze Töne bei Entwicklungspapieren angewandt wurde (s. EDER [*9*, 630]). In der Praxis haben die Verfahren jedoch gegenüber den billigen anderen Tonungsverfahren keine Bedeutung erlangt.

Ein Tonungsverfahren, bei dem die Tonung durch Überführung des entwickelten kompakten Silbers in kolloidales, farbiges Silber herbeigeführt wird, hat FORMSTECHER (*12*) angegeben.

B. Der Auskopierprozeß.

a) Allgemeine Grundlagen der Auskopierverfahren[1].

113. Die Photochemie der Auskopierschichten. — Die Bildentstehung. Das einfachste und auch historisch zuerst gefundene Auskopierpapier ist mit Silbernitrat getränktes und darauf getrocknetes Papier. Im Licht färbt sich solches Papier dunkel, wobei sich das Silbernitrat mit dem Wasser, welches durch die Hygroskopizität des Papieres zurückgehalten wird, entsprechend der Reaktionsgleichung

$$2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + 2HNO_3 + O$$

umsetzt. Der Sauerstoff wird durch organische Substanz des Papieres verbraucht. Das entstehende Bild läßt sich durch Auswaschen des unzersetzten $AgNO_3$ nur unvollkommen fixieren. Außerdem ist die Empfindlichkeit sehr gering.

Eine Verbesserung des Silbernitratpapieres stellten die „Salzpapiere" dar: Papier wurde mit NaCl-Lösung getränkt und darauf in Silbernitrat gebadet, so daß sich im Papierfilz AgCl bildete. Nach dem Auswaschen wird ein Papier erhalten, welches im Licht zwar rasch anläuft, jedoch werden erstens keine hohen Schwärzungen erreicht, und zweitens ist die Fixierung der Bilder nicht möglich. Das in sehr geringer Menge und in sehr dispersem Zustand ausgeschiedene Silber wird meistens ziemlich weitgehend vom Fixierbad gelöst.

Praktisch verwendbare Schichten wurden erst erhalten, nachdem AgCl-Schichten mit Bindemitteln (Kollodium, Albumin, Gelatine) und „Sensibilisatoren" hergestellt wurden. Die Anwendung eines Bindemittels hat den großen Vorteil, daß nun die lichtempfindliche Substanz in einer **Schicht auf** das Papier aufgetragen werden kann. Das Papier ist jetzt nicht mehr der Träger der lichtempfindlichen Substanz, sondern nur noch die Unterlage. Da die Papierfaser stets reduzierende Substanzen enthält, wird auf diese Weise eine viel größere Haltbarkeit der Papiere erreicht. Außerdem „versinkt" das Bild nicht mehr im Papier. Es kann in der oberflächlichen, halogensilberreichen Schicht ein kräftiges Bild entstehen. Die Isolierung der Emulsionsschicht von der Papierunterlage wird in der heutigen Papierfabrikation noch durch die indifferente Barytschicht (vgl. S. 396) verstärkt.

[1] Siehe auch den Überblick S. 331.

Für die „Kraft" des Bildes, d. h. für die maximal zu erreichende Silberausscheidung bzw. Schwärzung sind die „Sensibilisatoren" maßgebend. Sie bestehen aus freiem, überschüssigem Silbernitrat und organischen Silbersalzen, vornehmlich Silberzitrat oder Silbertartrat. Die Wirkungsweise dieser Sensibilisatoren ist in der Absorption des bei der Photolyse des Silberchlorids frei werdenden Chlors zu suchen.

Die auf diesen Schichten erzeugten Bilder können mit Natriumthiosulfat fixiert werden.

Die Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat und von Silberzitrat oder Silbertartrat in der Chlorsilberschicht ist das Kennzeichen der Auskopierschichten. Im Gegensatz zu den reinen Halogensilbergelatineschichten (ohne Ag-Überschuß) ist natürlich bei den Auskopierschichten die gewöhnliche chemische Entwicklung nicht möglich (wohl dagegen die physikalische Entwicklung), da das Bild völlig verschleiern würde.

Wie bereits bei der Besprechung des Chlorsilbers (s. S. 354) näher ausgeführt wurde, ist auch hier in den Auskopierschichten das photolytisch gebildete Silber in hochdispersem Zustand als Adsorptionsverbindung mit den unzersetzten Salzen vorhanden. Entsprechend den Photochloriden werden hier die Adsorptionsverbindungen Silber-Silberzitrat, Silber-Silbertartrat usw. unter der Bezeichnung „Photosalze" (s. Formstecher [3]) zusammengefaßt.

Wie die Photochloride, so sind auch die Photosalze gefärbte Substanzen. Ihre Farbe (vgl. Formstecher [3]) dürfte analog wie bei den Photochloriden vornehmlich von der Dispersität des photolytisch ausgeschiedenen Silbers abhängen. Da erfahrungsgemäß die Kopierfarbe der Schichten von dem Wassergehalt und der Lichtintensität beim Kopieren abhängt, wird offenbar durch diese Faktoren die Dispersität des photolytisch gebildeten Silbers in den Adsorptionsverbindungen beeinflußt.

Wie sich die Färbung der Photosalze in der Schicht, die ja eine der Färbung entsprechende erweiterte bzw. veränderte spektrale Lichtabsorption zur Folge hat, auf den Verlauf der Photolyse bzw. auf die Bildentstehung (Schwärzungskurve) auswirkt, wird auf S. 418ff. dargelegt.

Der bekannte Farbenumschlag, welcher bei der Fixierung der Schichten eintritt, ist leicht zu erklären: Beim Fixieren werden die Adsorptionsverbindungen zerstört, indem der Träger des Adsorbens, das Silbersalz, weggelöst wird. Das photolytisch gebildete Silber bleibt zurück und die Dispersität dieses Silbers — es kann Koagulation der Silberteilchen, die an einem Silbersalzkorn haften, eintreten — bestimmt jetzt die Farbe der Schicht.

Eine große Zahl von organischen Silbersalzen wurde von Marktanner-Turneretscher (1) auf Lichtempfindlichkeit und Eignung für das Auskopierverfahren untersucht. Es zeigte sich, daß die bereits in der Praxis angewandten Salze, Silberzitrat und Silbertartrat mit Silberchlorid (Celloidin- und Aristoverfahren) und Silberalbuminat (Albuminpapiere) kaum zu übertreffen sind.

An Auskopierschichten hat zuerst Weigert (vgl. Band 3, S. 46ff.) den nach ihm benannten Weigert-Effekt erzeugen können. Infolge ihrer außerordentlichen Feinkörnigkeit (Kornlosigkeit) sind die Auskopierschichten (vgl. auch S. 64, oben) ganz besonders zur Erzeugung des Weigert-Effektes geeignet (vgl. S. 67). Die anisotrope Anordnung des photolytisch gebildeten Silbers ist hier, im Gegensatz zum „induzierten Photodichroismus" (vgl. Nr. 25, S. 67) der Entwicklungsschichten, direkt (d. h. ohne Entwicklung) optisch sichtbar.

114. Die Photolyse bzw. Quantenausbeute (auch bei durch Vorbelichtung sensibilisierten Schichten). — Die Entstehung der Schwärzungskurve bei Auskopierschichten. In neuerer Zeit sind eine Anzahl von Untersuchungen von

WEIGERT, SCHÖLLER, SCHUBERT sowie von EGGERT und NODDACK ausgeführt worden, welche die Klärung des **Zusammenhanges zwischen absorbierter Lichtenergie und ausgeschiedener Silbermenge in den Auskopierschichten** zum Ziel hatten.

Die Versuche wurden an einer Aristoemulsion, die nach einer Vorschrift von VALENTA hergestellt und der bequemeren Untersuchungsmöglichkeiten wegen auf Glas vergossen war, vorgenommen.

Vorschrift der Aristoemulsion nach VALENTA:

Es werden zunächst drei Lösungen bereitet:

I.	II.	III.
700 ccm Wasser	140 ccm Wasser	160 ccm Wasser
96 g Gelatine	2,8 g Weinsäure	8 g Zitronensäure
2,8 g NH_4Cl	1,4 g $NaHCO_3$	32 g $AgNO_3$
	1,8 g Alaun	

Nachdem Lösung I und II gemischt sind (Temperatur 50—60° C), wird Lösung III in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in das Gemisch von I und II eingetragen.

Es wird so eine Emulsion erhalten, die völlig durchsichtig, also sehr feinkörnig ist. Sie enthält neben ca. 30% Chlorsilber 70% lösliche Silbersalze in Form von Silberzitrat, Silbertartrat und Silbernitrat.

Zur Klärung des erwähnten Problems ist für dieses System einerseits die absorbierte Lichtenergie und andererseits die vom Licht ausgeschiedene Silbermenge zu bestimmen.

Die **Silberbestimmung** in Auskopierschichten kann nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln bei der Fixierung vorgenommen werden, da Natriumthiosulfat mit einem Überschuß von löslichen Silbersalzen Silberthiosulfat bildet, welches schnell unter Abscheidung von Ag_2S zerfällt. Auf diese Weise wird in der Schicht Silber abgeschieden, welches nicht durch Lichtwirkung entstanden ist und die Werte für das photolytisch gebildete Silber fälschen würde. EGGERT (*13/14*, 930) und NODDACK konnten zeigen, daß bei vier gleichen unbelichteten VALENTA-Platten, die unter verschiedenen Bedingungen in einem alkalischen Fixierbad nach FORMSTECHER (vgl. II, C, Nr. 85, S. 266 unten) behandelt wurden, sehr verschiedene Mengen von Silber in der Schicht gebildet werden. Tabelle 219 enthält die gefundenen Werte bei den verschiedenen Versuchsbedingungen.

Tabelle 219. Bei verschiedenen Fixierbedingungen in (unbelichteten, auf Glas gegossenen) Aristo-Schichten gebildete Silbermengen.

Nr.	Fixierbedingungen	10^{-4} mg Ag · cm^{-2}
1	21 Minuten fixiert in einem Bad: 10% $Na_2S_2O_3$, 0,2% Na_2CO_3 und 1% Na_2SO_3	5,1
2	Platte 10 Minuten in destilliertem Wasser gewässert, Schicht von Platte abgeschabt und auf Nutsche sorgfältig gewässert. Darauf 10 Minuten in obigem Fixierbad fixiert	2,08
3	Platte in KBr-Lösung gebadet, Schicht wie in Nr. 2 weiterverarbeitet	0,00

Das Silber wurde nach der bereits bei den Untersuchungen über Bromsilbergelatine- und Chlorsilbergelatineschichten angewandten Methode nach VOLHARD titriert (vgl. Nr. 43, S. 183). Die Empfindlichkeit der Methode war $5 \cdot 10^{-2}$ mg Totalmenge, d. h. bei 400 qcm Plattenfläche, die je Versuch stets verwandt wurde, rund 10^{-4} mg Ag · cm^{-2}.

Werden die Schichten belichtet und nach den in Tabelle 219 angegebenen Methoden fixiert, so ergibt sich naturgemäß bei den einzelnen Belichtungsreihen

ein verschiedenes Anwachsen des photolytisch gebildeten Silbers mit der Belichtungszeit. Wird jedoch von den Silberwerten der einzelnen Reihen der zu der Reihe (nach Tabelle 219) gehörige Silberwert für die unbelichtete Schicht abgezogen, so werden befriedigend übereinstimmende Werte erhalten, die in Tabelle 220 verzeichnet sind.

Tabelle 220. Vergleich der titrierten Silbermengen einer Aristoschicht (auf Glas) bei verschiedenen Fixiermethoden nach Tabelle 219 unter Abzug des bei der unbelichteten Schicht gefundenen Silbers.

Belichtungsdauer	Silbermenge in 10^{-4} mg Ag · cm^{-2}, belichtet und fixiert wie in Tab. 219			Belichtungsdauer	Silbermenge in 10^{-4} mg Ag · cm^{-2}, belichtet und fixiert wie in Tab. 219		
Minuten	1	2	3	Minuten	1	2	3
0	5,1	2,08	0,00	40	11,15	11,42	11,30
1	—	0,17	0,30	60	16,60	16,72	16,10
2	1,31	0,57	0,38	100	26,4	26,5	26,4
4	0,75	1,42	1,29	150	—	—	34,1
8	2,05	2,61	2,61	200	—	—	38,4
15	4,32	4,57	4,30	240	—	—	40,1
20	5,25	6,02	5,94	300	—	—	41,7
30	8,55	8,93	8,80				

Die Belichtung der Schichten geschah mit einer Nitralampe von 400 Kerzen in einem Abstand von 50 cm. Die Schichten enthielten 1,20 mg $AgNO_3$ je Quadratzentimeter.

Zur Ermittelung der **Quantenausbeute** bei der Belichtung der VALENTA-Schicht verwandten EGGERT (*13/14*, 932) und NODDACK monochromatisches Licht der Wellenlängen $\lambda = 436$, 405 und 365 $\mu\mu$. Die Energiemessung geschah wie bei den Untersuchungen über die Quantenausbeute bei der Belichtung der Bromsilbergelatineschichten (s. Nr. 34, S. 97).

Tabelle 221. Photolyse einer Aristoemulsion (nach VALENTA, auf Glas) bei bekannter, aufgesandter Lichtmenge (Quanten, $[h\nu]$) für $\lambda = 436$, 405 und 365 $\mu\mu$.

λ	1 Anzahl Quanten ($h\nu$), eingestrahlt cm^{-2}	2 mg Ag titriert pro 450 qcm	3 Anzahl Ag-Atome entwickelt cm^{-2}	4 3/1 (Absorption)
436 $\mu\mu$	$28,4 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$0,30 \cdot 10^{14}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
	$56,8 \cdot 10^{14}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$0,60 \cdot 10^{14}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
	$113,6 \cdot 10^{14}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{14}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
	$227 \cdot 10^{14}$	$16,4 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{14}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
	$454 \cdot 10^{14}$	$32,8 \cdot 10^{-6}$	$4,60 \cdot 10^{14}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
	$910 \cdot 10^{14}$	$63,6 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{14}$	$0,98 \cdot 10^{-2}$
	$1820 \cdot 10^{14}$	$127 \cdot 10^{-6}$	$17,7 \cdot 10^{14}$	$0,97 \cdot 10^{-2}$
405 $\mu\mu$	$25,8 \cdot 10^{14}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{14}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$
	$51,6 \cdot 10^{14}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$
	$103,2 \cdot 10^{14}$	$12,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$
	$206,0 \cdot 10^{14}$	$30,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$
	$412,0 \cdot 10^{14}$	$56,0 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{14}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$
365 $\mu\mu$	$11,5 \cdot 10^{14}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{14}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
	$23,0 \cdot 10^{14}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$
	$34,5 \cdot 10^{14}$	$14,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
	$46,0 \cdot 10^{14}$	$20,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{14}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$
	$69,0 \cdot 10^{14}$	$29,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{14}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
	$138 \cdot 10^{14}$	$59,2 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{14}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
	$207 \cdot 10^{14}$	$87 \cdot 10^{-6}$	$12,2 \cdot 10^{14}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	$276 \cdot 10^{14}$	$114 \cdot 10^{-6}$	$16,0 \cdot 10^{14}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
	$414 \cdot 10^{14}$	$173 \cdot 10^{-6}$	$24,0 \cdot 10^{14}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
	$552 \cdot 10^{14}$	$223 \cdot 10^{-6}$	$31,1 \cdot 10^{14}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
	$1104 \cdot 10^{14}$	$430 \cdot 10^{-6}$	$60,2 \cdot 10^{14}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$

Ebenso wurde auch die **Absorption** wieder unter Berücksichtigung der Gelatineabsorption ermittelt (s. Nr. 34, S. 100). Für die Wellenlängen 436 und 405 $\mu\mu$ ergab sich, daß die Absorption der Schicht in die Meßfehler fällt. Für das Ultraviolett ($\lambda = 365\ \mu\mu$) wurde ein Wert von ca. 5% gefunden.

Die titrierten Silbermengen mit den zugehörigen Zahlen der eingestrahlten Quanten sind in Tabelle 221 wiedergegeben (Spalte 1—3). In Spalte 4 sind die Quotienten Ag-Atome $\cdot$ cm^{-2}, titriert : Zahl ($h\nu$) $\cdot$ cm^{-2} (eingestrahlt) verzeichnet. Bei Annahme einer Quantenausbeute 1 bzw. nahe 1, entsprechen diese Zahlen der Absorption der Schicht.



Abb. 275. Zur Erläuterung der Entstehung der Grünempfindlichkeit einer Auskopierschicht. ([illegible])

Aus den Zahlen der Tabelle 221, Spalte 4, (sowie auch der Tabelle 220) ist zunächst die wichtige Tatsache zu erkennen, daß die photolytisch gebildeten Silbermengen proportional mit den eingestrahlten bzw. absorbierten Lichtmengen **ansteigen**. Da weiter in Spalte 4 für $\lambda = 365\ \mu\mu$ mit Hilfe der photolytisch gebildeten Silbermenge und unter Annahme der Quantenausbeute 1 berechneten Absorption mit der auf optischem Wege ermittelten Absorption der Schicht von 5% mit einer Genauigkeit übereinstimmt, die den Versuchsbedingungen entspricht, kann auch bei den Auskopierschichten (wie auch bei den Bromsilber- und Chlorsilbergelatine-Entwicklungsschichten) mit einer Quantenausbeute 1 gerechnet werden.

Man ist demnach berechtigt, die Zahlen der Spalte 4, Tabelle 221 auch für $\lambda = 436\ \mu\mu$ und $\lambda = 405\ \mu\mu$ als die Absorptionen der Schicht für diese Wellenlängen anzusehen.

Die Werte dieser Absorptionen von 1—2% stimmen insofern mit den optischen Messungen überein, als sie — wie oben erwähnt — von der Größenordnung der Meßfehler der optischen Methode sind.

Eggert (*13/14*, 938ff.) und Noddack haben weiterhin an der erwähnten Aristoemulsion auch die seit langem **bekannte Sensibilisierung der Auskopieremulsionen bzw. des Chlorsilbers durch Vorbelichtung** näher studiert. — Wie bei der Photochemie des Chlorsilbers (S. 369) erwähnt ist, wird bei Belichtung mit einem sichtbaren Spektrum das Chlorsilber, welches ursprünglich nur für blauviolettes Licht empfindlich ist, allmählich für alle Farben des Spektrums empfindlich, so daß sich das ganze Spektrum oft in Verbindung mit einer Farbenanpassung auf der Chlorsilberschicht abbildet. Der gleiche Effekt tritt auch bei der Auskopierschicht nach Valenta auf.

Von den genannten Autoren wurde die Sensibilisierung der Valenta-Schicht für **grünes Licht** genauer quantitativ untersucht.

Zunächst werde das Wesen und die Entstehung des Effektes näher erläutert. Hierzu diene Abb. 275. Auf eine Aristoschicht nach Valenta, wie sie oben näher

beschrieben wurde, wird das Spektrum einer Quecksilberlampe bei sehr breiter Spaltöffnung des Spektrographen projiziert, und zwar:

1. auf die unbelichtete Schicht (*a*);

2. auf die unbelichtete Schicht, darauf wird mit $\lambda = 436\,\mu\mu$ die Schicht allgemein nachbelichtet (*b*);

3. auf die allgemein mit $\lambda = 436\,\mu\mu$ vorbelichtete Schicht (*c*).

Im ersten wie auch im zweiten Fall werden entsprechend der Absorption des Chlorsilbers nur die intensitätsstarken Linien $\lambda = 365\,\mu\mu$, $405\,\mu\mu$ und $436\,\mu\mu$ sichtbar. Auf der nach 3 mit blauem Licht vorbelichteten Schicht dagegen wird auch die grüne und gelbe Hg-Linie ($\lambda = 546\,\mu\mu$ und $578\,\mu\mu$) einkopiert. Die Schicht ist also durch die Vorbelichtung für grünes und gelbes Licht empfindlich geworden.

Die quantitative Untersuchung des Effektes erstreckte sich vornehmlich auf die Ermittelung der Abhängigkeit der Photolyse der Schicht durch grünes Licht (Menge des photolytisch gebildeten Silbers) von der durch die blaue Vorbelichtung gebildeten Silbermenge.

Es wurde folgendermaßen verfahren: Eine Anzahl VALENTA-Platten wurden mit blauem Licht der Hg-Lampe ($\lambda = 436\,\mu\mu$)

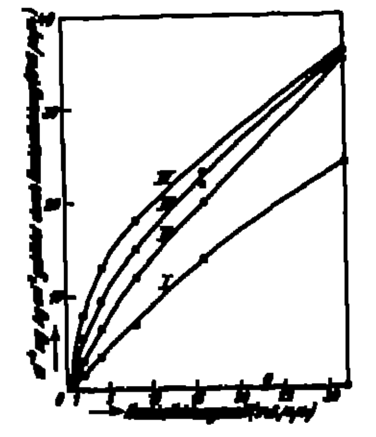


Abb. 276. Anstieg der durch grünes Licht photolytisch gebildeten Silbermenge mit der Dauer der Grünbelichtung bei verschiedenen Blauvorbelichtungen. (0 ohne Blauvorbelichtung.) I—IV Blauvorbelichtungen entsprechend Tab. 222 Spalte 1.)

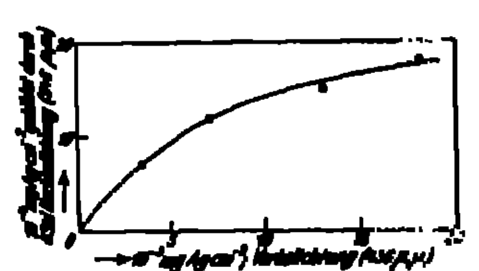


Abb. 277. Abhängigkeit der durch 8 Stunden Grünbelichtung photolytisch gebildeten Silbermenge von der durch Blauvorbelichtung gebildeten Silbermenge in einer Auskopierschicht (auf Glas).

vorbelichtet und darauf mit grünem Licht der Hg-Lampe ($\lambda = 546\,\mu\mu$) verschieden lange nachbelichtet. In beiden Fällen wurden die photolytisch gebildeten Silbermengen nach dem bereits oben näher beschriebenen Verfahren, insbesondere unter Beachtung der Vorsichtsmaßregeln beim Fixieren, durch Titration bestimmt.

In Tabelle 222 sind die so gemessenen Versuchsdaten verzeichnet. Die blaue Strahlung hatte eine Intensität von 0,24 Lumen, die grüne eine solche von 0,36 Lumen.

In Abb. 276 sind die Daten der Tabelle 222 graphisch dargestellt. Wie ersichtlich wird der Anstieg der durch die grüne Nachbelichtung gebildeten Silbermenge mit zunehmender Vorbelichtung, d. h. mit zunehmender Blaubelichtungssilbermenge steiler. Bei geringer Vorbelichtung (Kurve I) wächst die Nachbelichtungssilbermenge annähernd proportional, bei den übrigen, stärkeren Vorbelichtungen in Kurven, deren Verlauf dem der Exponentialfunktion ähnlich ist, an.

Um die direkte Abhängigkeit des Nachbelichtungssilbers von dem Vorbelichtungssilber zu erkennen, muß die in gleichen Nachbelichtungszeiten gebildete Silbermenge in Abhängigkeit von verschiedenen Vorbelichtungssilbermengen betrachtet werden, wie es (Abb. 277) für Nachbelichtungszeiten von je 8 Stunden geschehen ist.

Tabelle 222. **Silberbildung durch verschiedene Nachbelichtung mit Licht $\lambda = 546\,\mu\mu$ bei verschiedener Vorbelichtung mit Licht $\lambda = 436\,\mu\mu$ auf einer Aristo-Schicht (auf Glas gegossen).**

Durch Vorbelichtung mit 436 $\mu\mu$ gebildetes Silber mg · cm^{-2}	Durch Nachbelichtung (Stunden) mit 546 $\mu\mu$ gebildetes Silber (mg · cm^{-2})						
	0,5	1	2	4	8	16	32
0	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}05 \cdot 10^{-3}$ (?)
$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}15 \cdot 10^{-3}$	$0{,}35 \cdot 10^{-3}$	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	$0{,}00 \cdot 10^{-3}$	$0{,}10 \cdot 10^{-3}$	$0{,}30 \cdot 10^{-3}$	$0{,}65 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
$13{,}2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}07 \cdot 10^{-3}$	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	$0{,}56 \cdot 10^{-3}$	$0{,}95 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
$18{,}15 \cdot 10^{-3}$	$0{,}14 \cdot 10^{-3}$	$0{,}30 \cdot 10^{-3}$	$0{,}80 \cdot 10^{-3}$	$1{,}30 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$

Man erkennt, daß die Grünempfindlichkeit (ausgedrückt in mg Ag · cm^{-2} je 8 Stunden) der Schicht mit der Menge des durch blaue Vorbelichtung gebildeten Silbers gemäß einer Kurve exponentiellen Charakters wächst. Ob tatsächlich ein Grenzwert erreicht wird, ist allerdings nicht mehr festgestellt worden.

Aus der Tatsache, daß die Schicht durch die Blauvorbelichtung für grünes Licht empfindlich wird, folgt nach dem Gesetz von GROTTHUS-DRAPER (vgl. S. 87), daß die Schicht für grünes Licht auch eine Absorptionsfähigkeit erhalten haben muß. Daß diese Absorption tatsächlich vorhanden ist, läßt sich an der Rosa- bis Purpurfärbung, welche die Schicht durch die Vorbelichtung angenommen hat, direkt erkennen.

Eine quantitative Bestimmung der Absorption für Grün läßt sich ausführen, wenn für alle Vorgänge, sowohl für die Photolyse durch Vorbelichtung, wie auch für die Photolyse durch Nachbelichtung, eine Quantenausbeute von ca. 1 angenommen wird. Aus Tabelle 222 ist zu entnehmen, daß im Durchschnitt ca. 10^{-4} mg $= 5{,}6 \cdot 10^{-14}$ Ag-Atome Nachbelichtungssilber pro Stunde durch 0,26 Lumen, entsprechend $3{,}2 \cdot 10^{17}$ Quanten $(h\nu)$ $\lambda = 546\,\mu\mu$ je Stunde (eingestrahlt), abgeschieden werden. Die aktive Absorption für Grün beträgt also:

$$\frac{\text{gebildete Ag-Atome pro Stunde}}{\text{eingestrahlte Quanten pro Stunde}} = \frac{5{,}6 \cdot 10^{14}}{3{,}2 \cdot 10^{17}} = 0{,}18\ \%_0.$$

Auch für Gelb und Rot besitzen die vorbelichteten Schichten eine (allerdings sehr geringe) Empfindlichkeit und infolgedessen eine Absorption.

Es ergab sich für

$\lambda = 580\,\mu\mu$ eine Absorption von 0,04 %
und $\lambda = 615\,\mu\mu$ eine Absorption von 0,002 %.

Die Deutung des Ursprungs (s. auch EDER [*13*] und LÜPPO-CRAMER [*14*]) der durch die Blauvorbelichtung hervorgerufenen Grün-, Gelb- und Rotempfindlichkeit dürfte am einfachsten und naheliegendsten mit Hilfe der Annahme zu geben sein, daß der absorbierende Körper im Grün, Gelb und Rot das durch die Vorbelichtung geschaffene gefärbte **Photochlorid** ist. Die Photolyse, welche durch die grüne Nachbelichtung ausgelöst wird, stellt sich somit als eine normale Photolyse der entsprechend ihrer Absorption purpur bis rosa gefärbten **Adsorptionsverbindung** zwischen Chlorsilber und Silber (Photochlorid) dar.

In diesem Sinne ist das primär durch Blauvorbelichtung entstandene Silber an der Entstehung der Grünabsorption der Schicht beteiligt. Die Gesamtabsorption des Vorbelichtungssilbers dagegen steht mit der Grünabsorption in keiner direkten Beziehung, wie ein Vergleich der Gesamtabsorption des Silbers von 20—30% mit der aktiven Absorption der Schicht im Grün von 0,18‰ bzw. im Gelb von 0,04% und im Rot von 0,002% ergibt.

Die Grünempfindlichkeit des Chlorsilbers kann auch ohne Vorbelichtung hervorgerufen werden, indem die Adsorptionsverbindung zwischen Chlorsilber und Silber aus den beiden für sich hergestellten Kolloiden dargestellt wird (s. Emde [19] und Lüppo-Cramer [9a, 7]). —

Die Untersuchungsergebnisse von Weigert (8) u. Schöller, Schiller (1) sowie von Schubert (1), welche vor Eggert und Noddack an den gleichen Schichten ähnliche Untersuchungen ausführten, weichen in verschiedenen Punkten von den oben dargelegten Beobachtungen ab. Es wurde gefunden:

1. Die Kurve für die Abhängigkeit der ausgeschiedenen Silbermenge von der absorbierten Strahlenmenge (weißes und monochromatisches Licht $\lambda = 436\,\mu\mu$) hat eine *S*-Form (im Gegensatz zur geraden Linie bei Eggert und Noddack, s. Tab. 221). Die photolytisch gebildete Silbermenge steigt also im Anfangsstadium der Belichtung superproportional an.

2. Der Eintritt der Photolyse an sich sowie das superproportionale Ansteigen der photolytisch gebildeten Silbermengen wird gedeutet als Sensibilisation des jeweils vorhandenen metallischen Silbers in der Schicht (primär durch Reifung, später durch Photolyse erzeugt). — Der konsequente Ausbau dieser Vorstellung führte zu dem Satz, daß nicht das Chlorsilber, sondern das Silber in der Schicht die lichtempfindliche Substanz ist.

3. Die quantitative Auswertung dieser Annahme ergibt bei Extrapolation der Messungen auf den Silberwert 0 die Quantenausbeute 1 (Gültigkeit des Äquivalentgesetzes).

Diese Hauptergebnisse der Arbeiten von Weigert, Schöller und Schubert wurden von Eggert (13/14, 948) und Noddack in Hinsicht auf die Widersprüche zu ihren eigenen Resultaten eingehend diskutiert. Dabei ergab sich, daß die Meß- und Arbeits- (Fixierungs-) Methoden von Weigert, Schöller und Schubert von denen von Eggert und Noddack an Genauigkeit in vielen wesentlichen Punkten erheblich übertroffen werden. Insbesondere konnte nachgewiesen werden, daß auch die Werte von Schubert (wie die von Eggert und Noddack) eine Extrapolation auf die Silbermenge 0 bei der Bestimmung der Quantenausbeute (s. oben Punkt 3) nicht als zulässig erkennen lassen. Gegen die Annahme der Lichtunempfindlichkeit des Chlorsilbers wandten sich außer Eggert und Noddack vor allem auch Emde (17) und Lüppo-Cramer (11).

Durch die Ermittelung der Abhängigkeit der photographisch gebildeten Silbermenge in den Auskopierschichten von der aufgewandten bzw. absorbierten Lichtmenge sollte die Schwärzungskurve der Auskopierpapiere, wie sie in der Praxis bei der Bildentstehung zur Auswirkung kommt, bestimmt sein. Die Komplizierung der Verhältnisse durch einen Entwicklungsprozeß, wie er bei der Entstehung der Schwärzungskurve der Entwicklungsschichten eine Hauptrolle spielt, *fällt* hier fort.

Nach den Untersuchungen von Eggert und Noddack müßte also die Schwärzungskurve der Auskopierpapiere (die Ergebnisse der Arbeiten von Eggert und Noddack bezüglich der Aristo-Emulsion nach Valenta können im *Prinzip mit* großer Wahrscheinlichkeit auf die Gesamtheit der Auskopierschichten übertragen werden) *geradlinig* ansteigen, wenn monochromatisches Licht zum Belichten verwendet wird.

Wird mit weißem Licht kopiert, wie es in der Praxis meistens der Fall ist, so werden auch hier bei den Auskopierschichten die Verhältnisse für die Entstehung der Schwärzungskurve recht kompliziert. Entsprechend den oben dargelegten Befunden über die Sensibilisation der Auskopierschichten durch Photosilberbildung muß sich dann nämlich der eigentlichen Blauempfindlichkeit des Chlorsilbers die durch Photosilbersensibilisierung hervorgerufene Empfindlichkeit überlagern.

Hierdurch kann die Schwärzungskurve der Auskopierschichten einen superproportionalen Anstieg bzw. eine *S*-Form erhalten: Es wirken zunächst nur die blauen Strahlen der weißen Lichtquelle. Ist Photosalz gebildet worden, so beginnt die Schicht auch im Grün, Gelb und Rot zu absorbieren, so daß die in diesen Spektralgebieten photolytisch gebildeten Silbermengen den proportional mit der Belichtung ansteigenden Blau-Silbermengen zugefügt werden, und zwar in mit der Belichtungsdauer steigendem Maße. Die Stärke dieses Überlagerungseffektes, d. h. die Durchbiegung der Schwärzungskurve im unteren Teil wird somit abhängig von dem Intensitätsverhältnis der blauen und grünen Strahlung der Lichtquelle sein. Die größte Durchbiegung wird eine Lichtquelle erzeugen, deren Grünintensität groß gegen die Blauintensität ist.

Exakte Ausmessungen von Schwärzungskurven der Auskopierpapiere unter definierten Belichtungsverhältnissen sind nicht in der Literatur zu finden, so daß die oben dargelegten Folgerungen sich nicht näher nachprüfen lassen. Die allgemeinen bekannten Schwärzungskurven der Auskopierpapiere sind mit weißem Licht hergestellt und zeigen mehr oder minder alle einen Durchhang im unteren Teil, aus dem jedoch bei logarithmischer Darstellung wenig zu schließen ist (vgl. z. B. die Abb. 278—280).

Die Beeinflussung des Kopiercharakters der Auskopierpapiere durch Farbfilter, wie sie in der Praxis angewandt wird und von FORMSTECHER (*10, 13*) untersucht wurde, steht zum Teil in Übereinstimmung mit den dargelegten Forderungen der Theorie, wenn auch exakte und sichere Vergleiche nicht gezogen werden können, da die beim Kopieren (in Hinsicht auf rein praktische Zwecke) verwandten Filter sicher nicht monochromatisches Licht durchließen.

Bekannt und viel verwendet in der Praxis sind vor allem die Wirkungen von **Gelb- und Blaufilter.**

Unter dem **Gelbfilter** wird nach FORMSTECHER zwar der Kopierumfang der Schichten nicht wesentlich verändert, doch werden die bildwichtigen Halbtöne in den Lichtern der Positive bedeutend mehr herausgearbeitet. Das heißt offenbar: der Durchhang, der superproportionale Anstieg im unteren Teil der Schwärzungskurve ist stärker geworden. Im Sinne der obigen Ausführungen wirkt also offenbar das Gelbfilter durch eine Verschiebung der Energieverteilung im durchgelassenen Licht: Blau wird im Verhältnis zum Gelb-(Grün) stark geschwächt. Die Bedingungen zur Entstehung eines starken Durchhanges sind so gegeben.

Im Gegensatz zu dem Gelbfilter wirkt ein **Blaufilter** dadurch, daß es weichere Kopien liefert. Im Sinne der Theorie deutet dies darauf hin, daß sich hier die vornehmlich durch blaue Strahlung erzeugte proportional ansteigende Schwärzungskurve auswirkt.

Schwärzungskurven bei Belichtung unter diesen Farbfiltern sowie bei monochromatischer Strahlung sind in der Literatur nicht zu finden.

Ein weiterer Faktor, der für die Entstehung der Schwärzungskurve auf Auskopierschichten von Bedeutung sein kann, ist die Deckkraft des photolytisch gebildeten Silbers. Bei dem sehr feinen Verteilungszustand, in dem das Silber in den Auskopierschichten abgeschieden wird, können bezüglich der Dispersität des Silbers erhebliche Differenzen bei verschiedenen Schwärzungen auftreten, und da die Deckkraft des Silbers von seinem Verteilungszustand abhängig ist, kann also auch die Deckkraft des Silbers sehr schwanken (vgl. S. 77). Wie weit die Schwärzung bzw. die Schwärzungskurve auf Auskopierschichten von diesen Faktoren abhängig ist, läßt sich aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial nicht ersehen.

115. Die Detailwiedergabe der Auskopierschichten. Die Schwärzungskurve der Auskopierschichten hat — wenigstens unter den in der Praxis vorherrschenden

Bedingungen — die prinzipiell gleiche S-Form wie die Schwärzungskurve der **Entwicklungsschichten.** (Über die **Entstehung** der S-Kurve vgl. den vorstehenden Abschnitt.)

An einer Auskopierschicht ist zuerst das **Reziprozitätsgesetz** von BUNSEN (*1*, 1862) und ROSCOE bestätigt worden. Seitdem wurde angenommen, daß sich die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes ganz allgemein über **alle** Auskopierschichten erstreckt. Erst FORMSTECHER (*8*) wies in neuerer Zeit nach, daß die Schwärzungskurven der technischen Papiere, welche neben Chlorsilber und überschüssigem Silbernitrat noch „Photosalze" (s. S. 412) enthalten, bei Verwendung einer Intensitätsskala und einer Zeitskala wesentlich voneinander abweichen. Abb. 278 gibt zwei Schwärzungskurven auf einem selbsttonenden Celloidinpapier (silbernitrathaltig, Mimosa-Aurotyp) wieder, von denen die eine mittels eines Graukeils, also einer Intensitätsskala, die andere durch verschieden lange Belichtungen, erhalten wurde.

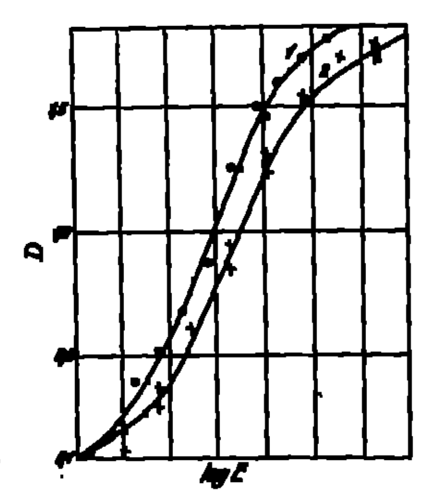


Abb. 278. Vergleich einer Zeit- und einer Intensitätsskala auf einem Auskopierpapier (Celloidin selbsttonend, Mimosa).
• ○ Intensitätsskala (1)
+ × Zeitskala (2)
Abszissenmaßstab: Faktor 2 pro Teilstrich.

Über die Schwärzungskurve der **Albuminpapiere** ist wenig bekannt. Nach HÜBL (*1*) einerseits und JONES (*12*) andererseits soll für sie charakteristisch sein, daß der Anstieg im unteren Teil der Kurve ziemlich steil, dagegen der Anstieg im oberen Teil — von der Mitte bis zur Erreichung der maximalen Dichte — ausgesprochen flach verläuft.

Die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes ist also nur für Chlorsilber-Silbernitrat-Schichten (BUNSEN und ROSCOE) nachgewiesen. Wird der SCHWARZSCHILD-Exponent aus den Daten der Abb. 278 berechnet, so ergibt sich, daß zwischen den Schwärzungen 0,9—1,8 der Wert von p konstant ist und im Mittel $0{,}83 \pm 0{,}01$ beträgt. Die Abweichung des SCHWARZSCHILD-Exponenten von 1 ist also beträchtlich.

Für die Sensitometrie der Auskopierpapiere außerordentlich erschwerend ist die **Färbung** der Silberniederschläge, insbesondere auf den ungetonten Bildern. Da sowohl blaue wie auch rote Bilder erhalten werden, ist ein photometrischer Vergleich der Schwärzungskurven verschiedener ungetonter Schichten meistens nicht möglich. Durch die Tonung ist, wenigstens in weiten Grenzen, ein Ausgleich der verschiedenen Färbung der Bildsubstanzen möglich. Am vorteilhaftesten ist ein blauschwarzer Ton, der sich im allgemeinen durch genügend langes Tonen immer erreichen läßt. Es ist daher auch nur auf gleichen Ton und nicht etwa gleiche Zeiten lang zu tonen, denn verschiedene Schichten tonen verschieden schnell, würden also bei gleicher Tonungszeit verschiedene Töne ergeben.

Weiterhin ist abweichend von den Entwicklungsschichten für die Auskopierschichten die Veränderung der Gradation der Kopie durch den Fixier- und Tonungsprozeß bei der Sensitometrie zu berücksichtigen. Ist die totale Expositionsskala (entsprechend der Expositionsdifferenz für maximale Dichte und Schwelle, vgl. Abb. 267) vor der Tonung bzw. vor dem Fixieren ES_0, die totale Expositionsskala nach der Tonung ES_1, R_S der Rückgang (R der Faktor für die

Expositionsverlängerung) der Schwelle und R_D der Rückgang der maximalen Dichte, so kann die Beziehung aufgestellt werden:

$$\frac{ES_v}{ES_n} = \frac{R_S}{R_D}.$$

Da die maximalen Dichten im allgemeinen praktisch nicht durch die Fixierung bzw. Tonung verringert werden, gilt $R_D = 1$, so daß resultiert:

$$ES_v = R_S \cdot ES_n.$$

Die Schwellenwerte lassen sich leicht ohne Hilfsmittel allein mit dem Auge bestimmen, die Erreichung der maximalen Dichte bei einer Stufenskala ebenfalls; bei einer Keilkopie muß allerdings ein Photometer zu Hilfe genommen werden. Die Schattengrenze (Erreichung der maximalen Dichte) fällt bei den meisten technischen Schichten mit der Bronzegrenze zusammen.

Die Anwendung der sensitometrischen Begriffe und Methoden von GOLDBERG (s. Entwicklungspapiere Nr. 110, S. 383) führt bei den Auskopierschichten zu folgenden Ergebnissen.

Damit noch eine Durchzeichnung in den Schatten des Bildes vorhanden ist, muß sein:

$$ES_n \geq \text{Negativumfang } (D_{max} - D_{min}).$$

Ist $ES_n <$ der Negativumfang, so können nur Bilder erhalten werden, die in den Schatten oder in den Lichtern keine Durchzeichnung mehr aufweisen. Da ein Fehlen der Durchzeichnung in den Lichtern für die Bildwirkung viel nachteiliger ist als in den Schatten, so wird man im allgemeinen entsprechend kopieren. Die Überschreitung der Schattengrenze macht sich in diesen Fällen rein äußerlich durch Bronzieren der Schatten bemerkbar.

Da die Negativumfänge normalerweise zwischen 1,0 und 2,0 liegen, muß auch ES_n diesen Größen bei guter Bildwiedergabe entsprechen. Ein Wert von 2,0 für ES_n entspricht ungefähr dem technisch maximal zu erreichenden Wert. Papiere mit $ES_n > 2$ sind kaum erhältlich. Papiere mit $ES_n < 1$ werden als hartarbeitend bezeichnet und können nur für Negative mit sehr geringem Umfang verwendet werden.

Die Messungen von GOLDBERG (2, 76), FORMSTECHER ([illegible]) und JONES (4, 609) ergaben für die verschiedenen Auskopierschichten die in Tabelle 223 zusammengestellten Daten. Bezüglich der Definitionen der einzelnen sensitometrischen Größen sei auf Abschnitt Nr. 108, S. 371, verwiesen (insbesondere bezüglich Kopierumfang und Anpassungsfähigkeit).

Tabelle 223. Sensitometrische Daten einiger Auskopierschichten.

Schichtart	Relative Empfindlichkeit	Expositionsskala (ES) für $D_{max} - D_{0,1}$	D_{max}	Kopierumfang	Anpassungsfähigkeit
Celloidin, glänzend		1,9		1,2	0,7
Celloidin, matt		1,8		1,3	0,5
Celloidin, glänzend (Tonfixierbad)	1	1,9	2,0		
Celloidin, matt (Tonfixierbad)	1	1,5	1,8		
Celloidin, matt, Platintonung	0,5	1,8	2,3		
Celloidin, hart, glänzend	0,1	1,0	1,9		
Celloidin, hart, matt	0,1	1,0	1,8		
Matt Albumin		2,2		1,7	0,5
Aristo-Papier (Kodak-Solio), selbsttonend ($\gamma = 1,5$, lg $E = 0,60$, für den geradlinigen Teil der Kurve)		1,60	2,0		

Von allen Papierarten erfordert das Albuminpapier, wie aus den Zahlen der Tabelle 223 ersichtlich ist, bei seiner ausgesprochen langen Expositionsskala die kräftigsten Negative. Ein Vergleich mit den Zahlen der Tabelle 208, S. 377, für Entwicklungspapiere zeigt ferner, daß die maximale Dichte bei den Auskopierschichten relativ zu den Entwicklungsschichten sehr groß ist. Infolgedessen haben die Celloidinpapiere bei einer normalen Steilheit, d. h. bei einem Kopierumfang, der einem weichen Chlorsilberentwicklungspapier entspricht (vgl. Tabelle 209, S. 385), eine große Anpassungsfähigkeit. Die Celloidinpapiere sind daher, wie bereits seit langem aus der Praxis bekannt, für alle normalen und kontrastreichen Negative brauchbar (mit einem Negativumfang von ca. 1,2—1,9).

Sowohl die Lichter als auch die Schatten zeigen alle Details. Sofern belegte Weißen nicht durchaus vermieden werden sollen, können die meisten Negative innerhalb des Expositionsgebietes, welches dem mittleren annähernd geradlinig ansteigenden Teil der *S*-Kurve entspricht, kopiert werden, wodurch die bekannten detailreichen Bilder auf Auskopierschichten erzielt werden.

Der Einfluß von Farbfiltern auf den Kopiercharakter bzw. die Schwärzungskurve der Auskopierpapiere ist im vorangehenden Abschnitt (Entstehung der Schwärzungskurve Nr. 114, S. 419) besprochen.

116. Die Grundlagen der Edelmetalltonung. Allgemeine Grundlagen. Die Dispersität der Bildsubstanz, also des Silbers der Auskopierschichten, ist sehr viel größer als die Dispersität der Bildsubstanz der Entwicklungsschichten. Bei der nicht sehr großen Widerstandsfähigkeit des Silbers chemischen Einflüssen gegenüber ist daher das Silberbild der Auskopierschichten den chemischen Einwirkungen der Atmosphäre (wie Oxydation, Schwefelung usw.) sehr stark ausgesetzt, so daß die Silberbilder auf Auskopierschichten nur eine geringe Haltbarkeit aufweisen würden. Hinzu kommt, daß, ebenfalls durch den großen Verteilungszustand des Silbers in den Schichten, der Bildton nicht schwarz, sondern gefärbt ist, und zwar meistens in Tönen, die vom Auge als unschön empfunden werden (gelbbraun).

Beiden Mißständen, sowohl der geringen Haltbarkeit wie auch dem Bildton, kann durch Überführung des Silberbildes in ein Bild aus einem Edelmetall, wie Gold, Platin, Palladium usw., abgeholfen werden.

Um die Verwandlung des Silbers in ein Edelmetall durchzuführen, ist im Prinzip nur ein Baden der Schicht in einer Lösung notwendig, welche Ionen eines Edelmetalls enthält. Entsprechend der Differenz der maximalen Arbeiten bei den Überführungen

$$\text{Metallion} \longrightarrow \text{Metallatom}$$

wird dann das Silber durch das Edelmetall ersetzt (s. FOERSTER [4]). Die Arbeit, welche zu leisten ist, um ein Metall aus seiner Lösung auszuscheiden bzw. um ein Metallion in ein Metallatom überzuführen, ist gegeben durch die Zersetzungsspannung des Metalls, die in Volt pro Normallösung gemessen wird. In Tabelle 224 sind die Zersetzungsspannungen (E) des Silbers und einiger Edelmetalle sowie die für den Tonungsprozeß maßgeblichen Differenzen

$$\Delta = (\text{Edelmetallion} \longrightarrow \text{Edelmetallatom}) - (Ag^{\cdot} \longrightarrow Ag)$$
$$\Delta = E_{Me} - E_{Ag}$$

zusammengestellt.

Für die Praxis kommen im allgemeinen nur Gold- und Platinsalze für die Tonung zur Anwendung. Aus den Zahlen in der dritten Spalte der Tabelle 224 ist zu erkennen, daß die Tonung mit Gold wesentlich energischer vor sich geht als mit **Platin** oder **Palladium**. Die mit Platin oder Palladium sehr langsam verlaufenden Tonungsprozesse müssen daher, damit praktisch annehmbare

Tab. 234. Zersetzungsspannungen einiger Edelmetallsalze (vgl. ABEGG [4], AUERBACH u. LUTHER). (Bezogen auf die Wasserstoffnormalelektrode.)

Edelmetall	E	$E_{Me} \overset{\Delta}{-} E_{Ag}$
$Ag^{\cdot} \rightarrow Ag$	+ 0,80	
$Pt^{\cdot\cdot} \rightarrow Pt$ (WILSMORE [1, 318]) . .	< 0,86	+ < 0,06
$Pd^{\cdot\cdot} \rightarrow Pd$	0,82	0,02
$Au^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Au$	1,3	0,5
$Au^{\cdot} \rightarrow Au$	1,5	0,7

Tonungsgeschwindigkeiten erzielt werden, durch Zusätze (Wasserstoffion usw.) beschleunigt werden. Es ergibt sich also, daß Gold das weitaus geeignetste Metall für Edelmetalltonung ist.

Über die quantitativen Verhältnisse bei der Edelmetalltonung haben schon die Arbeiten von DAVANNE (1) und GIRARD im Jahre 1864 Aufklärung gegeben. Es wurde gefunden, daß

1. für jedes abgeschiedene Goldatom die äquivalente Menge Silber in den Ionenzustand übergeführt wird; daß also die Umsetzung nach dem Schema

$$3\,Ag + AuCl_3 = Au + 3\,AgCl$$
$$\text{bzw.}\quad Ag + AuCl = Au + AgCl$$

erfolgt;

2. eine Höchstsubstitution von ca. 40—50% der Silberbildsubstanz durch das Gold erzielt werden kann.

Bei rhodanidhaltigen Goldtonbädern (s. unten) wurde für Celloidinpapiere bei extrem langer Tonungsdauer eine Substitution von 80—100% gefunden (s. NAMIAS [1]). Bei den normalen Tonungsmethoden mit Platin fanden LUMIÈRE (14) und SEYEWETZ eine Maximalsubstitution von 75%. In der Praxis ist jedenfalls durchaus nicht mit einer vollständigen Substitution des Silbers durch das Edelmetall zu rechnen.

Die Edelmetalltonung der Bilder auf Auskopierschichten kann

1. in einer fixiernatronfreien Lösung des Edelmetalls (Verfahren mit getrennten Bädern),

2. in einer fixiernatronhaltigen Lösung des Edelmetalls (Tonfixierbadverfahren) erfolgen.

Wird die Tonung vor dem Fixieren, also in getrennten Bädern vorgenommen, so wird zwar der Ersatz des Silbers durch das Edelmetall durch das anwesende Silberchlorid, welches das Silber zum Teil schützt, erschwert. Wird erst fixiert und dann getont oder während des Fixierens getont, so ist das Silber des Bildes der Einwirkung des Edelmetalls ungeschützt ausgeliefert, so daß die Umsetzung schneller erfolgen kann. Jedoch ist das Tonen in getrennten Bädern vorzuziehen, weil hier die Schwefeltonung durch das Fixiersalz leichter auszuschalten ist als bei dem Tonfixierbadverfahren.

In allen Fällen ist vor dem Tonen ein **Auswässern** der Schicht und darauf ein **Baden der Schicht in einer Kochsalzlösung** vorteilhaft (s. FORMSTECHER [5]). Hierdurch werden einerseits die löslichen Silbersalze aus der Schicht entfernt bzw. in der Schicht in unlösliches Chlorsilber umgewandelt; andererseits wird die freie Säure aus der Schicht ausgewaschen. Diese Maßnahme hat den Zweck, daß

1. bei dem Verfahren in getrennten Bädern die Ausfällung des Goldes aus dem Tonbad verhindert wird (Silbernitrat reduziert Goldsalzlösungen);

2. bei dem Tonfixierbadverfahren die Schwefeltonung weitgehend vermieden wird. — Bei Gegenwart von Silbernitrat in der Schicht bildet sich $Ag_2S_2O_3$,

welches sich — zumal in saurer Lösung — sofort unter Abscheidung von Ag_2S zersetzt und so eine unerwünschte Schwefeltonung herbeiführt:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4 .$$

Noch weitgehender als durch das Chlornatriumbad werden die löslichen Silbersalze in der Schicht durch ein Bromkalibad in unlösliches Silbersalz (AgBr) umgewandelt. Die Tonungsverzögerung ist infolge des Schutzes des Bildsilbers durch das gebildete Bromsilber jedoch so groß, daß mit einem Kreide-Gold-Tonbad nur Sepiatöne und keine schwarzblauen Töne mehr erhalten werden.

Statt des Halogensalzbades kann auch ein Zusatz von Halogensalz zum Tonbad Anwendung finden.

Während die Umwandlung der löslichen Silbersalze der Schicht in unlösliches Halogensilber bei den Schichten, die von außen das tonende Edelmetall eingeführt erhalten, auf die Tonung verzögernd und hindernd wirkt, ist das Umgekehrte bei den selbsttonenden Schichten der Fall. Hier, wo das tonende Goldsalz in der Schicht enthalten ist, wird durch die Umwandlung des Silbersalzkomplexes, welcher das Bildsilber trägt, gewissermaßen eine Membran gebildet, welche das der Schicht beigemengte Goldsalz einhüllt. Im Innern dieser Micelle wird daher die Goldlösung an der Wegdiffusion verhindert, so daß eine energische Tonung eintritt. Auf diese Weise erklärt sich die tonungsverstärkende Wirkung der Kochsalzbäder bei den selbsttonenden Schichten, sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Beziehung. Es ist einleuchtend, daß größere Kochsalzkonzentration auch größere Tonungswirkung auslöst. Der Ton muß sich also in Übereinstimmung mit der Erfahrung mit steigendem Kochsalzgehalt des Vorbades nach Blau verschieben.

Die erzielten Töne hängen bei den Edelmetallbädern ganz allgemein von folgenden Umständen ab:

1. Von dem Dispersitätszustand des abgeschiedenen Edelmetalls. Hochdisperses, kolloidales Gold ist rosa bis bläulichrot, weniger disperses Gold ist blau gefärbt.

2. Von der Überlagerung der Färbungen des abgeschiedenen Edelmetalls und des mehr oder weniger nicht ersetzten gelbbraunen Silbers.

Hieraus ergibt sich, daß mit fortschreitender Goldtonung Verschiebung des Bildtons von Bläulichrot über Blauviolett nach Schwarzblau stattfindet. Platintonung ergibt zunächst braune und schließlich braunschwarze Töne. Tiefschwarze Töne werden durch kombinierte Gold-Platin-Tonung erzielt.

Die Zusammensetzung der Edelmetalltonbäder hat auf die prinzipielle Tonungsfähigkeit der Bäder keinen Einfluß, wohl aber auf den endgültig erzielten Ton.

Goldbäder. Die Goldtonbäder werden zweckmäßig nach ihrer Reaktion in saure, alkalische und neutrale Tonbäder eingeteilt. Als Goldsalz wird im allgemeinen Goldchlorid-Chlornatrium (Goldsalz) ($NaAuCl_4 + 2H_2O$) verwandt.

Die sauren Goldbäder, bestehend aus einer Goldsalzlösung, welche mit Zitronensäure angesäuert ist, zerstören leicht die Halbtöne und sind infolge Selbstreduktion des Goldsalzes wenig haltbar.

Die alkalischen Goldbäder sind ebenfalls wenig haltbar. Ein mit Borax angesetztes Goldbad hat z. B. bereits nach 24 Stunden kaum noch Tonungsfähigkeit, da alle Goldionen in negative Auratione umgewandelt sind:

$$AuCl_3 + 4\,NaOH = NaAuO_2 + 3\,NaCl + 2\,H_2O .$$

Das Gold geht hierbei von dem dreiwertigen Zustand in den einwertigen über. Die negativen Aurationen wirken nicht mehr tonend.

Eine Regenerierung inaktiv gewordener alkalischer Goldtonbäder gelingt durch Zusatz von Salzsäure, welche Aurïionen zurückbildet:

$$NaAuO_2 + 4\,HCl = AuCl_3 + NaCl + 2\,H_2O\,.$$

Der Ton, den die alkalischen Bäder geben bei genügend langer Einwirkung, ist blauviolett.

Die vorteilhaftesten Bäder sind in jeder Beziehung die **neutralen Goldtonbäder**: Sie sind haltbar, arbeiten gleichmäßig und ergeben die besten Töne.

Zur Neutralisation der stets schwach sauer reagierenden Goldsalzlösung wird ein Zusatz von gefälltem Kalziumkarbonat angewandt. Durch Hydrolyse des spurenweise in Lösung gehenden $CaCO_3$ bildet sich Kalziumhydroxyd bzw. bei Gegenwart von NaCl Natriumhydroxyd. Das gelbe Goldoxydsalz wird in farblosen Goldoxydulsalz übergeführt, entsprechend der Gleichung:

$$AuCl_3 + 2\,KOH = AuCl + KCl + KClO + H_2O\,.$$

Das Goldoxydulsalz ist für die Tonung geeigneter, d. h. ausgiebiger als das Goldoxydsalz, wie sich aus den folgenden Umsetzungsgleichungen, die den Tonungsprozessen mit Goldoxyd- und Goldoxydulsalz entsprechen, ersehen läßt:

$$AuCl_3 + 3\,Ag = Au + 3\,AgCl$$
$$AuCl + Ag = Au + AgCl\,.$$

Bei Anwendung von $AuCl_3$ werden 3 Ag-Atome durch nur 1 Goldatom ersetzt, während bei Anwendung von AuCl ein Ag-Atom durch ein Au-Atom ersetzt wird.

Um die Töne zu variieren, erhalten die neutralen Goldbäder außer Halogensalzen, deren Wirkung bereits oben erwähnt wurde, noch **Rhodansalze** als Zusätze.

Das Rhodanion wirkt vermöge seiner lösenden Wirkung auf Silbersalze beschleunigend auf den Tonungsprozeß. Die Substitution des Bildsilbers durch das tonende Edelmetall ist daher bei Anwendung von rhodanhaltigen Goldbädern wesentlich vollständiger als bei Abwesenheit von Rhodansalzen und kann so leicht bis zu 100 % steigen. Jedoch wird auch bei nicht vollständigem Ersatz des Silbers die Haltbarkeit der Bilder, die in Rhodangoldbädern getont sind, erhöht. Es muß angenommen werden, daß infolge der schwach silbersalzlösenden Wirkung der Rhodansalze das Silberkorn bei der Rhodangoldtonung vollständiger auf allen Seiten von dem abgeschiedenen Gold eingeschlossen und infolgedessen wirksamer geschützt wird als durch Tonung mit rhodanfreien Tonbädern (s. B. Ed. Liesegang ([illegible])).

Die Rhodanbäder enthalten das Gold zum Teil als komplexes Ion. In der Tonungslösung besteht folgendes Ionengleichgewicht:

$$Au^{\cdots} + 4\,CNS' \rightleftarrows [Au(CNS)_4]'\,.$$

Es können nur die $Au^{\cdots}$-Ionen und nicht die $[Au(CNS)_4]'$ tonend wirken.

Die Stabilität der Rhodangoldbäder ist infolge der Komplexbildung so groß, daß Ätzalkalien den Bädern zugeführt werden können, wodurch zum Teil die Auriionen in Auroionen übergeführt werden und so, wie oben dargelegt, eine verstärkte Tonungswirkung erzielt werden kann (blauschwarze Töne).

Um zu vermeiden, daß bei den sehr schnell tonenden Rhodangoldbädern Doppeltöne, d. h. in den Lichtern andere Töne als in den Schatten entstehen, sind nicht zu konzentrierte Bäder anzuwenden. Die Entstehung der Doppeltöne erklärt sich aus der Tatsache, daß die wenig Silber enthaltenden Partien im Bild (Lichter) viel schneller und leichter vollständig in Gold umgewandelt werden können als die viel Silber enthaltenden Schatten. Eine Verdünnung des Bades wirkt ausgleichend auf die verschiedene Tonungsgeschwindigkeit der verschiedenen Bildpartien.

Das Kochsalzvorbad ist bei den Rhodanbädern nicht von der Bedeutung wie bei rhodanfreien Bädern, denn die nach der Vorwässerung noch in der Schicht verbleibenden löslichen Silbersalze werden von den Rhodanionen in wenig lösliches AgCNS umgewandelt und auf diese Weise für die Ausfällung bzw. Reduktion des Goldsalzes unschädlich gemacht. — Die chlorierten Kopien tonen im Rhodanbad wesentlich langsamer als nur gewässerte. Eine Vorwässerung ist dagegen auch bei den Rhodanbädern von Vorteil.

Die Herstellung von Rhodan-Gold-Tonbädern erfolgt in einfachster Form, indem zu einer Goldsalzlösung Rhodankalium bzw. Rhodanammonium im Überschuß zugesetzt wird. Es fällt zunächst $Au(CNS)_3$ aus, welches sich im Überschuß von KCNS zu $K[Au(CNS)_4]$ auflöst.

In der Praxis verwendet man folgende Mengen (nach EDER-WENTZEL [26, 50]):

1000 ccm Wasser
15—20 g NH_4CNS
60—100 ccm $NaAuCl_4$-Lösung, 1proz.

Eine andere zuerst von LAINER angegebene Methode besteht in dem Eintragen von Goldsalzlösung in siedende NH_4CNS-Lösung. Hierbei wird zum Teil das Auriion in Auroion umgewandelt, wodurch eine Verstärkung der Tonungswirkung erzielt wird.

Nach LAINER (1) werden zu einer siedenden Lösung von

8 g NH_4CNS in 10 g Wasser

in kleinen Anteilen 30 ccm $NaAuCl_4$-Lösung 1proz. gefügt. Es entsteht zunächst eine dunkelrote Färbung von Goldrhodanid. Nach einiger Zeit entfärbt sich die Lösung, indem sich das Rhodanid in Rhodanür umwandelt. Zum Gebrauch werden

5 ccm Rhodanür-Lösung
mit 100 ccm NH_4CNS-Lösung 5proz.

gemischt.

Durch Zusätze (vgl. EDER-WENTZEL [26, 57]) von Ammoniumchlorid, Strontiumchlorid, Natriumacetat, Bleinitrat und anderen mehr wurden Variationen in den Farbtönen, welche die Rhodangoldbäder ergeben, erreicht.

Platinbäder. Um bei Platintonung kräftige Bilder zu erhalten, ist es notwendig, das Platinosalz anzuwenden, da die Abschwächung des Bildes bei Verwendung von Platinisalz zu groß ist. Entsprechend den Umsetzungsgleichungen

$$PtCl_4 + 4\,Ag = 4\,AgCl + Pt$$
$$\text{und } PtCl_2 + 2\,Ag = 2\,AgCl + Pt$$

wird beim Platinichlorid für 4 in Lösung gehende *Ag-Atome nur 1 Pt-Atom* ausgeschieden. Diese Bildsubstanzverminderung kommt einer kräftigen Abschwächung gleich, so daß nur kraftlose Bilder erhalten werden. Wesentlich weniger fällt die Verminderung der Bildsubstanz bei Verwendung von Platinosalz ins Gewicht, wenn auch in diesem Fall noch ein merkliches Zurückgehen der Kopien im Tonbad zu beobachten ist.

Als Platinsalz findet in der Praxis fast ausschließlich Kaliumplatinochlorid (K_2PtCl_4) Anwendung.

Im Gegensatz zu den Goldbädern werden die besten Resultate mit sauren Platinbädern erzielt. Wie oben (S. 422/23) erwähnt, erfordern die Platinbäder in der Praxis Zusätze bzw. Anwendungsbedingungen, welche die Geschwindigkeit des Tonungsprozesses erhöhen. In dieser Richtung wirken Temperaturerhöhung des Bades (ca. 30° C) und Zusatz von H-Ionen; diese, indem sie die Ionisation des Platinsalzes verstärken.

Neutrale Platinbäder:

1000 ccm Wasser
1 g Kaliumplatinochlorid
10 g NaCl

sind daher bei einer Badtemperatur von 30° C anzuwenden.

Saure Bäder dagegen ergeben bereits bei normaler Zimmertemperatur gute Resultate. Nach LUMIÈRE (15) und SEYEWETZ ist ein erprobtes saures Platintonbad:

1000 ccm Wasser
1 g Kaliumplatinochlorid
50 ccm H_2SO_4 10proz.

Als Säuren können verwandt werden (außer der Schwefelsäure): Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Zitronensäure. Dagegen zersetzen Borsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure die Platinbäder. Auf den Bildton hat die Art der zugesetzten Säure keinen wesentlichen Einfluß.

Die im Platinbad getonten Bilder haben je nach der Tonungsdauer einen braunen bis braunschwarzen Ton.

Kombinierte Goldplatintonung. Um reinschwarze Bildtöne zu erzielen, wird **kombinierte Goldplatintonung** angewandt. Hierbei werden die Bilder zunächst schwach im Goldbad vergoldet und darauf im Platinbad durchgetont. Nähere Angaben über diese Tonungsart sind bei der Besprechung der Verarbeitung der Celloidinpapiere gemacht.

In allen mit Edelmetallen getonten Schichten sind durch das Vorhandensein verschiedener Metalloberflächen die Vorbedingungen für die Entstehung kleiner galvanischer Elemente gegeben. Diese treten in Tätigkeit, sobald die Schicht Feuchtigkeit und Elektrolyte (Salze) enthält. Die hierdurch erfolgende Zerstörung der Bildsubstanz äußert sich in den bekannten „Stockflecken". In erhöhtem Maße sind die Vorbedingungen für die Entstehung der Stockflecken in den Schichten, welche mit kombinierter Goldplatintonung getont worden sind, gegeben, weil hier drei statt zwei verschiedene Metalloberflächen nebeneinander vorhanden sind. Hierin ist ein **Nachteil** für kombinierte Goldplatintonung zu erblicken (s. FORMSTECHER [5, 6]).

Außer den Gold- und Platinsalzen sind auch Palladium-, Iridium- und Osmiumsalze zur Edelmetalltonung verwandt worden. Ihre Verwendung bietet jedoch keine prinzipiellen Vorteile und ist daher wenig gebräuchlich.

Tonfixierbäder. Für Tonfixierbäder wird fast ausschließlich Goldsalz als tonende Substanz verwendet. Das Gold liegt in diesen Tonbädern als Aurothiosulfat vor. Die Entstehung dieses Komplexsalzes kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$1.\ 2\,AuCl_3 + 4\,Na_2S_2O_3 = 2\,AuCl + 2\,Na_2S_4O_6 + 4\,NaCl,$$
$$2.\ 2\,AuCl + Na_2S_2O_3 = Au_2S_2O_3 + 2\,NaCl,$$
$$3.\ Au_2S_2O_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = 2\,Na_3[Au(S_2O_3)_2].$$

Im Tonbad besteht also das Ionengleichgewicht:

$$[Au(S_2O_3)_2]''' \rightleftarrows Au' + 2(S_2O_3)''.$$

Allein die Goldkationen (Au') wirken tonend. Infolgedessen wirken neutrale Tonfixierbäder auf neutrale, d. h. vorgewässerte Schichten langsam. Dagegen wirken die Bäder sehr schnell, sobald sie angesäuert werden, was z. B. der Fall ist, wenn ungewässerte Kopien in das Tonfixierbad eingelegt werden. In diesem Fall spaltet die Säure der Schicht zum großen Teil die komplexen Goldanionen $[Au(S_2O_3)_2]'''$; außerdem wird durch die Säure ein Teil der S_2O_3''-Ionen zerstört,

so daß Schwefeltonung eintritt. Auf die Bedeutung der Vorwässerung mit folgendem Kochsalzbad wurde bereits oben (S. 423/24) hingewiesen.

Von den Zusätzen (s. Eder [26, 68] u. Wentzel), welche die Tonfixierbäder im allgemeinen erhalten, seien erwähnt:

1. Bleisalze $Pb(NO_3)_2$; $Pb(COOCH_3)_2$.

Sie unterstützen den Tonungsprozeß. Die erzielten Töne sind purpurviolett bis blauschwarz. Bei längerem Stehen der Bäder scheidet sich schwarzes Bleisulfid ab:

$$PbS_2O_3 + 3\,Na_2S_2O_3 = PbS + 4\,S + 3\,Na_2SO_4\,.$$

2. Rhodansalze.

Sie erhöhen die Haltbarkeit der bleihaltigen Tonfixierbäder durch Komplexbildung.

Die Konzentration der Bäder an Natriumthiosulfat beträgt im allgemeinen 20%.

Um eine Vorstellung für die anzuwendenden Konzentrationen der einzelnen Bestandteile eines Tonfixierbades zu geben, sei folgende Vorschrift (s. Kieser [4]) erwähnt:

1000 ccm Wasser	20 g NH_4CNS
200 g $Na_2S_2O_3$	40 ccm $Na[AuCl_4]$-Lösung 1proz.
20 g $Pb(NO_3)_2$	

117. Grundlagen der Fixierung der Auskopierschichten. Nach dem Tonen (sofern nicht im Tonfixierbad getont wurde) werden die Kopien fixiert, d. h. durch Herauslösen der nicht photolysierten Silbersalze haltbar gemacht.

Als silbersalzlösende Substanz kommt im allgemeinen Natriumthiosulfat zur Verwendung, doch kann auch mit Natriumsulfit, und zwar vorteilhafter als mit Thiosulfat, fixiert werden. Der Chemismus bei der Fixierung der Auskopierschichten gleicht daher völlig dem der Bromsilber- bzw. Chlorsilbergelatineschichten. Er ist ausführlich im Kapitel II, D, S. 359 (Fixierung der Bromsilbergelatineschichten) dargelegt, so daß hier eine nähere Erörterung der Vorgänge beim Fixieren übergangen werden kann.

Abweichend von den Verhältnissen bei der Fixierung der Entwicklungsschichten sind jedoch die durch den hohen Dispersitätszustand des Bildsilbers in den Auskopierschichten verursachten Umstände. Während das entwickelte Silber im allgemeinen in einem Verteilungszustand vorliegt, bei dem die silberlösende Wirkung des Natriumthiosulfats (vgl. hierüber S. 132) keine Rolle spielt, wird bei den auskopierten Bildern ein merklicher Rückgang in den geringen Schwärzungen bei Verwendung neutraler Fixierbäder beobachtet. Außerdem wird durch die in den Auskopierschichten enthaltene Säure (die eigentlich durch Vorwässern der Kopien entfernt werden soll, jedoch meistens in der Praxis in der Schicht belassen wird) bei Anwendung neutraler Fixierbäder leicht eine unerwünschte Schwefeltonung herbeigeführt.

Ein für die Fixierung der Auskopierschichten geeignetes Bad muß diesen Verhältnissen Rechnung tragen. Es muß

1. jede Verminderung des Bildsilbers,
2. die Schwefeltonung unter allen in Betracht kommenden Umständen möglichst ausschalten.

Beide Forderungen lassen sich durch Zusätze von Alkali zum neutralen Fixierbad weitgehend erfüllen. Solche Zusätze sind seit langem (s. Eder-Wentzel [26, 781]), allerdings früher nur in Hinsicht auf eine Zurückdrängung der Schwefeltonung gebräuchlich. In neuerer Zeit ist die Wirkung alkalischer Fixierbäder bezüglich ihrer silberlösenden Wirkung verschiedentlich untersucht (vgl. S. 132), speziell in ihrer Wirkung auf Auskopierschichten von Schüller (1)

und FORMSTECHER (14). SCHÜLLER konnte durch quantitative Silberbestimmung feststellen, daß ein alkalisches Bad nach Angaben von CHAPMAN JONES (1) praktisch kein Silber aus einer auf Glas gegossenen belichteten Aristoschicht herauslöst.

FORMSTECHER setzte die Versuche von SCHÜLLER fort, wobei er sich der sensitometrischen Methode bediente und ein praktisch sehr leistungsfähiges Fixierbad ermittelte.

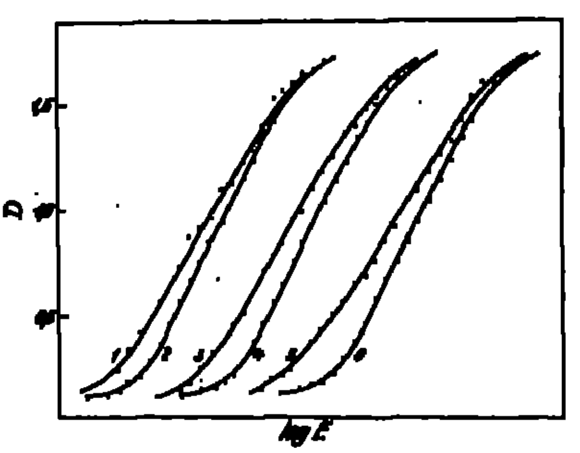


Abb. 279. Schwärzungskurven eines Celloidinpapiers (selbsttonend) bei verschiedener Fixierung verglichen mit der Kurve bei 10proz. neutralem Fixierbad:
Kurve 1: 10% $Na_2S_2O_3$ + 0,5% Na_2CO_3
Kurve 2: 10% $Na_2S_2O_3$
Kurve 3: 10% $Na_2S_2O_3$ + 1% Na_2SO_3
Kurve 4: 10% $Na_2S_2O_3$
Kurve 5: 10% $Na_2S_2O_3$ + 0,5 Na_2CO_3 + 1% Na_2SO_3
Kurve 6: 10% $Na_2S_2O_3$
($\Delta \log E$ = 0,35 von Punkt zu Punkt.) (Vgl. auch Text.)

Die Kurven der Abb. 279 und 280 zeigen die Wirkungen verschiedener Fixierbäder nach den Beobachtungen von FORMSTECHER. Sie stellen Vergleiche dar zwischen 10proz. und 5proz. neutralen Fixierbädern und alkalischen 10proz. bzw. 5proz. Fixierbädern. Die Kurven der Abb. 281 vergleichen Thiosulfatbad und Sulfitbad. (Auch Sulfit kann zur Fixierung von Chlorsilberschichten verwandt werden, da es Chlorsilber unter Komplexionenbildung löst, vgl. ROSENHEIM [5] und STEINHÄUSER.)

Alle Versuche wurden mit einem selbsttonenden Celloidinpapier (Mimosa-

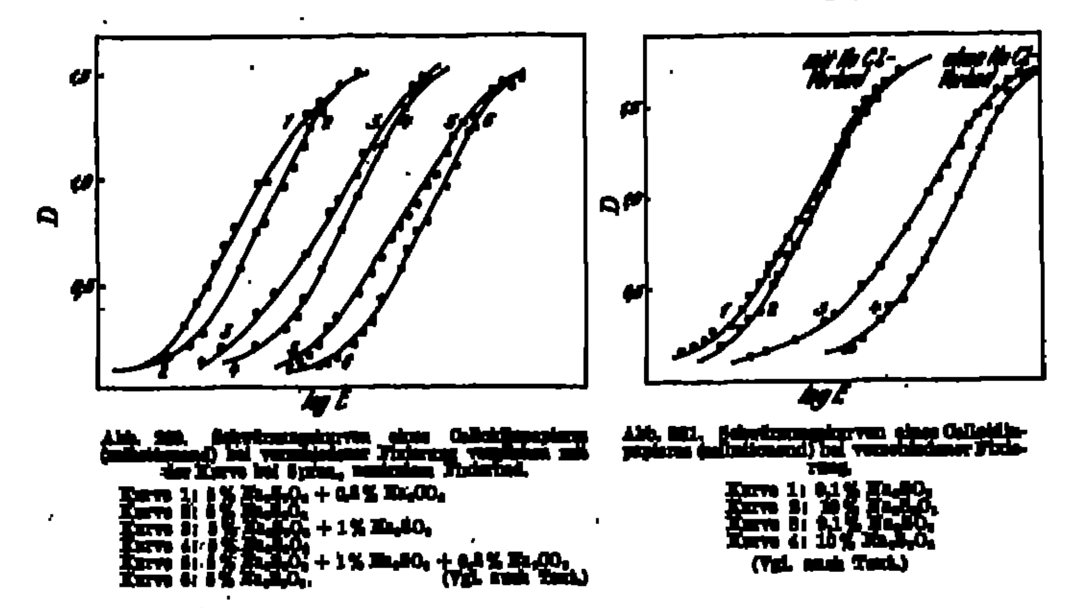


Abb. 280. Schwärzungskurven eines Celloidinpapiers (selbsttonend) bei verschiedener Fixierung verglichen mit der Kurve bei 5proz. neutralem Fixierbad.
Kurve 1: 5% $Na_2S_2O_3$ + 0,5% Na_2CO_3
Kurve 2: 5% $Na_2S_2O_3$
Kurve 3: 5% $Na_2S_2O_3$ + 1% Na_2SO_3
Kurve 4: 5% $Na_2S_2O_3$
Kurve 5: 5% $Na_2S_2O_3$ + 1% Na_2SO_3 + 0,5% Na_2CO_3
Kurve 6: 5% $Na_2S_2O_3$. (Vgl. auch Text.)

Abb. 281. Schwärzungskurven eines Celloidinpapiers (selbsttonend) bei verschiedener Fixierung.
Kurve 1: 0,1% Na_2SO_3
Kurve 2: 10% $Na_2S_2O_3$
Kurve 3: 0,1% Na_2SO_3
Kurve 4: 10% $Na_2S_2O_3$
(Vgl. auch Text.)

Aurotypkarton) ausgeführt. Die Ausmessung der Kurven geschah mit dem MARTENS-Photometer. Schwärzungen unter 0,1 sind nicht gemessen worden,

so daß der unterste Teil der Kurven zum Teil fehlt. Die Fixierdauer betrug in allen Fällen 15 Minuten. Als Alkalizusätze wurden Na_2CO_3 und Na_2SO_3 verwandt.

Wie ersichtlich ist, tritt der Rückgang der Kurven am stärksten in den geringen Schwärzungen ein, was sich im Bild durch „ausgefressene" Lichter äußert. Er verringert sich mit zunehmender Schwärzung, bis in den tiefsten Schwärzen, im Einbiegen der Kurven in die neutrale Zone, ein Rückgang nicht mehr zu beobachten ist. Die Gesamtwirkung auf die Kurve äußert sich in einer Verringerung des γ-Wertes der Kurven bei den neutralen Fixierbädern gegenüber den alkalischen Bädern.

Ein Vergleich der Kurvenpaare 1/2 und 3/4 in den Abb. 279 und 280 zeigt, daß ein Zusatz von Sulfit wirksamer als ein Zusatz von Karbonat ist. Wird kombinierter Sulfit- und Karbonatzusatz angewandt, so ergeben sich folgende γ-Werte:

5 proz. $Na_2S_2O_3$-Bad, 10 proz. $Na_2S_2O_3$-Bad: $\gamma = 2,00$.

5 proz. $Na_2S_2O_3$-Bad, 10 proz. $Na_2S_2O_3$-Bad + 0,2 % Na_2CO_3 krist., 1 % Na_2SO_3 sicc.: $\gamma = 1,67$.

Die Kurvenpaare der Abb. 281 stellen den Vergleich zwischen neutralem Thiosulfatbad und Sulfitbad bei direktem Einlegen der Kopien in das Fixierbad und bei Einlegen nach einem Kochsalzbad (10proz.) dar. Die γ-Werte der Kurven sind:

	Ohne NaCl-Vorbad	Mit NaCl-Vorbad
10 proz. $Na_2S_2O_3$-Bad	$\gamma = 2,10$	$\gamma = 2,05$
3,1 proz. Na_2SO_3-Bad	$\gamma = 1,67$	$\gamma = 1,91$

Da praktisch das Sulfitfixierbad nur in Verbindung mit einem Kochsalzvorbad angewandt werden kann, weil sonst die Weißen im Bild infolge Wechselwirkung der löslichen Silbersalze mit dem Sulfit angefärbt werden, bietet das Sulfitbad dem alkalischen Thiosulfatbad gegenüber keinen Vorteil, wie die diesbezüglichen γ-Werte lehren:

$\Delta\gamma$ bei 10proz. $Na_2S_2O_3$-Bad, neutral und mit $Na_2SO_3 + Na_2CO_3$: 0,33

$\Delta\gamma$ bei 10proz. $Na_2S_2O_3$-Bad und 3,1proz. Na_2SO_3-Bad, mit NaCl-Vorbad: 0,14.

Es ergeben sich somit folgende Vorschriften für geeignete Fixierbäder:

1. 1000 ccm Wasser
   50 g $Na_2S_2O_3$
   2 g Na_2CO_3 krist.

Für direkte Fixierung; bläuliche Töne; geringer Rückgang in den Details der Lichter.

2. 1000 ccm Wasser
   50 g $Na_2S_2O_3$
   2 g Na_2CO_3 krist.
   10 g Na_2SO_3 sicc.

Für direkte Fixierung; rötliche Töne; kein Rückgang in den Details der Lichter.

Die beiden Fixierbäder unterscheiden sich außer in ihrer verschiedenen Lösungsfähigkeit für das Bildsilber noch in den bei ihrer Verwendung erzielten Bildtönen. Je mehr die Schwefeltonung ausgeschaltet wird, um so mehr wird der Bildton beim Fixieren von Blau nach Rot verschoben. Dementsprechend verhindert also das unter 2 angegebene Bad die Schwefeltonung weitergehend als das erste Bad.

Der Farbumschlag des Bildsilbers, welcher beim Fixieren beobachtet wird, ist, wie [illegible] (11) zuerst genauer angab, von der Zusammensetzung der Schicht abhängig.

Versuche mit reinem Chlorsilberkollodium und mit reinem Silbernitratkollodium ergaben, daß das in der Aufsicht gelbbraune Photonitrat seine Farbe im Fixierbad nicht ändert, während das Photochlorid von Violettblau nach Rot umschlägt. In den technischen Schichten überlagern sich beide Erscheinungen, so daß je blauer die Kopie ist (je mehr Photochlorid sie enthält), um so rötere Töne im Fixierbad entstehen.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen steht bisher noch aus. Am wahrscheinlichsten dürfte die Annahme sein, daß in der belichteten und nichtfixierten Schicht die Färbungen den Adsorptionsverbindungen (Ag-Silbersalz) angehören, daß also sowohl das Ag als auch der Träger des Ag an dem Entstehen der Färbung beteiligt ist. Nach dem Weglösen des Trägers, also nach Vernichtung der Adsorptionsverbindung, tritt die Farbe des hochdispersen Silbers hervor (Gelbrot), (vgl. den Abschnitt: Bildentstehung, Nr. 113, S. 411).

Außerdem ist durchaus die Möglichkeit gegeben, daß durch das Fixieren, also durch das Weglösen des Trägers des photolytisch gebildeten Silbers, die am AgCl-Korn haftenden einzelnen Ag-Teilchen in dem Hohlraum des AgCl-Korns zusammenflocken.

WIEGNER (*1*) bzw. SCHÜLLER (*1*) erklären den Farbumschlag als einen Packungseffekt, indem sie annehmen, daß nach dem Fixieren das Bildsilber „dichter gepackt" sei als vor dem Fixieren.

b) Die Grundlagen der verschiedenen technischen Auskopierverfahren. (Celloidin-, Albumin- und Aristopapiere.)

In den vorstehenden Abschnitten über das Auskopierverfahren sind die allen Auskopierverfahren gemeinsamen, allgemeinen Grundlagen vom rein theoretischen Standpunkt aus dargestellt. Dem Rahmen dieses Buches entsprechend sind nun noch die technischen Grundlagen der einzelnen Verfahren des Auskopierprozesses zu besprechen, wobei allein die Prinzipien für den Aufbau der Schichten sowie für ihre Verarbeitung darzulegen sind. Eingehende Vorschriften für die Herstellung und Verarbeitung der Papiere würden den Rahmen dieses Bandes überschreiten[1].

α) Das Celloidin- oder Chlorsilberkollodiumverfahren.

118. Der Aufbau der Celloidinschichten. Die Schichten der Celloidinpapiere tragen eine Emulsion, die sich aus Kollodium (als Bindemittel), in zitronensaurer Lösung gefälltem Silberchlorid, überschüssigem Silbernitrat und aus einer Anzahl „Zusätze" aufbaut.

Da der Träger, das Bindemittel der Celloidinemulsionen, das Kollodium (ein Gemenge von Salpetersäureestern der Zellulose; daher auch Nitrozellulose genannt) nur in einem Gemisch von Alkoholäther (das Gemisch aus 3 Teilen Alkohol und 4 Teilen Äther besitzt die größte Lösungsfähigkeit) löslich ist, müssen auch alle übrigen Bestandteile der Celloidinemulsionen löslich in Alkohol-Äther sein.

Diese Forderung beschränkt vor allem die Wahl der zur Fällung des AgCl in der Kollodiumlösung zu verwendenden Chloride. Von den Alkalichloriden

[1] Vgl. hierüber Bd. 4 dieses Handbuches. — Bezüglich der historischen Entwicklung der Verfahren sei auf die ausgezeichneten Zusammenstellungen bei EDER-WENTZEL (*86*) hingewiesen.

kommt allein das Lithiumchlorid in Frage (s. P. E. LIESEGANG [1]). Von den Erdalkalien (s. SCHOENEFELDER [1] und KIEHL, SIMPSON [1]) können Barium-, Strontium-, Kalzium- und Magnesiumchlorid Verwendung finden. Unter den Chloriden der Schwermetalle wären Blei-, Zink- (s. MOSS [2]), Kupfer- und Uranchlorid (s. VALENTA [2]) brauchbar. In der Praxis werden jedoch im allgemeinen nur Lithium-, Kalzium- und Strontiumchlorid angewandt. Eine besondere Rolle spielen Kupferchlorid und Uranchlorid, da sie die Gradation der Emulsion beeinflussen, indem sie kontrastreicher arbeitende Emulsionen liefern.

Die Zitronensäure, die auch durch Phosphorsäure oder Glykolsäure ersetzt werden kann, hat in erster Linie den Zweck, die Haltbarkeit der Papiere zu erhöhen. Auch die Barytmasse bzw. die Barytschicht erhält einen Zusatz von Zitronensäure, damit sicher ein Überschuß von Zitronensäure und nicht nur zitronensaures Silber in der Schicht vorhanden ist. Denn das von der AgCl-Fällung überschüssige Silbernitrat wird von der Zitronensäure zu Silberzitrat umgesetzt. Freie Zitronensäure ist jedoch zur Erzielung von Haltbarkeit (Schleierfreiheit), genügend steiler Gradationskurve und guter Tonungsfähigkeit in der Schicht erforderlich.

Außer diesen vier Hauptbestandteilen — Kollodium, Chlorid und Silbernitrat bzw. Chlorsilber und Zitronensäure — enthalten die technischen Zelloidinemulsionen im allgemeinen noch folgende Zusätze:

Glyzerin. — Die geringe Flüchtigkeit und große Hygroskopizität des Glyzerins schützen die Schicht gegen ein vorzeitiges Verhornen und gegen Brüchigkeit, ferner gegen das lästige Rollen der Papiere. Durch die Verhornung der Schicht werden alle chemischen Umsetzungen in der Schicht sehr verlangsamt bzw. verhindert. Stark verhornte Schichten verlieren z. B. ihre Tonungsfähigkeit. — Völlig wird allerdings die Verhornung der Schichten durch den Glyzerinzusatz nicht aufgehoben. Weiterhin ist ein zu großer Glyzerinzusatz zu vermeiden, da die Haltbarkeit der Papiere und die Tragfähigkeit des Kollodiums sonst verringert werden.

Rizinusöl. — Es dient dazu, die Schicht für Flüssigkeiten weniger durchlässig zu machen. Die Wirkung des Rizinusöls ist also in dieser Beziehung denen des Glyzerins entgegengesetzt. Die chemischen Umsetzungen in der Schicht, wie z. B. der Tonungsprozeß, werden verlangsamt. Andererseits wirkt das Rizinusöl im gleichen Sinne wie das Glyzerin, indem es die Schicht geschmeidig macht.

Ammoniak. — Durch Ammoniakzusatz wird die Empfindlichkeit der Celloidinemulsionen erhöht.

Urannitrat. — Der Zusatz von Uranylnitrat zu der Celloidinemulsion beeinflußt die Gradation der Papiere. Sie arbeiten dadurch brillanter.

Die selbsttonenden Papiere, welche zur Tonung keines besonderen Tonbades bedürfen, enthalten außer den genannten Zusätzen:

Goldverbindungen, im allgemeinen Goldchlorid-Chlornatrium ($NaAuCl_4$). Sie dienen als tonende Substanz.

Bleinitrat. Analog dem Zusatz zu Tonfixierbädern (s. unten S. 434) wird nach einigen Vorschriften der Emulsion Bleinitrat zugesetzt, um den bei der Selbsttonung erzielten Ton zu beeinflussen.

Rhodanammonium und Kaliumzyanid beeinflussen den Verlauf der Tonung und den erzielten Ton (vgl. Tonfixierbäder, S. 437). — Diese Zusätze sind wie der Bleizusatz durchaus nicht in allen selbsttonenden Papieren enthalten.

Im Gegensatz zu den Halogensilbergelatineemulsionen läßt sich die Gradation der Celloidinpapiere nur in sehr engen Grenzen durch verschiedene Leitung der Emulsionierung oder durch Variation der Konzentrationen der

reagierenden Substanzen bei der Emulsionierung beeinflussen, weil ein Reifungsprozeß in der Art, wie er bei den Gelatineemulsionen vor sich geht, bei den Celloidinemulsionen nicht oder nur in sehr geringem Umfang möglich ist. Die Praxis erfordert in einer gewissen, **allerdings beschränkten** Anzahl von Fällen ein härter arbeitendes Papier als der normalen Gradation der Celloidinpapiere entspricht. Das einzige in dieser Beziehung wirksame Agens fand VALENTA (1) im Chromation (s. auch MOSS [1] und PARET [1]).

Harterbeitende Celloidinpapiere (z. B. „Kontrastin"-Papier von KRAFT und STEUDEL) enthalten daher **Chromat**. Ihre Schichten sind durch Silberchromat, gebildet durch Umsatz von freiem, überschüssigem $AgNO_3$ in der Schicht mit dem zugesetzten Chromat, rötlich gefärbt. Die Färbung verschwindet sofort im Fixierbad, da Ag_2CrO_4 im Thiosulfat leicht löslich ist.

Man unterscheidet nach der Herstellungsweise und der Beschaffenheit folgende Hauptarten von Celloidinpapieren:

1. Celloidinpapiere matt (Amateurpraxis) und glänzend, besonders geeignet für Tonfixierbäder.

2. Celloidinmattpapiere, besonders geeignet für Tonung in getrennten Bädern (Fachphotographenpraxis).

3. Selbsttonende Celloidinpapiere, matt und glänzend.

Die Emulsionen, welche für die Sorten 1 und 2 Verwendung finden, unterscheiden sich im allgemeinen durch den Chlorsilber- und auch durch den Gesamtsilbergehalt. Die meistens etwas empfindlicheren Emulsionen für Tonfixierbäder enthalten das Silber bis zu 65% des gesamten Gehaltes als Chlorsilber, die Mattemulsionen dagegen nur 20—30% als Chlorsilber. Im ersten Fall werden auf 1 Liter Emulsion 20 g $AgNO_3$, im zweiten Fall 13—15 g $AgNO_3$ verwandt.

Die Papiersorten 1 werden im allgemeinen mit glänzender Oberfläche, die Sorten 2 mit matter Oberfläche hergestellt. Außer durch den Silber- bzw. Chlorsilbergehalt wird die Oberfläche durch die Barytschicht der Papierunterlage beeinflußt. Wie die Papier-Halogensilbergelatineemulsionen, werden auch die Celloidinemulsionen auf **Barytpapier** vergossen (s. S. 397).

Die **selbsttonenden** Celloidinemulsionen (3) werden in prinzipiell gleicher Weise wie die gewöhnlichen Celloidinemulsionen (1) angesetzt und verarbeitet.

Die Größenordnung der Empfindlichkeit der Celloidinpapiere ist aus Abb. 262 (S. 368) zu entnehmen.

119. Die Verarbeitung der Celloidinpapiere (s. a. B. VALENTA [3], EDER-WENTZEL [96] und VOGEL [4a]). **In getrennten Bädern** (Tonbad und Fixierbad sind getrennt nacheinander anzuwenden). Nach dem Kopieren (s. a. S. 419) müssen zunächst die löslichen Silbersalze (Silbernitrat, Silbercitrat usw.) aus der Schicht entfernt werden, um die Zersetzung des Tonbades zu vermeiden. Das Goldsalz des Tonbades würde sich mit den Silbersalzen der Schicht unter Bildung von Silberchlorid umsetzen. Das Silberchlorid würde sich auf der Schicht absetzen und den Tonungsprozeß erschweren. Zur Entfernung der löslichen Silbersalze aus der Schicht werden die Kopien gewässert, bis das Waschwasser keine Trübung (AgCl) mehr zeigt.

Die vorgewässerten Kopien können getont werden

1. im Goldbad (blauschwarzer Ton);

2. im Platinbad (warmschwarze Töne).

Bei den meisten Papieren hat für die Platintonung eine schwache Goldtonung vorauszugehen. Einige Fabrikate (VAN BOSCH-Mattpapier und CHRISTENSEN-Mattpapier) ergeben auch ohne Goldvorbad gute Töne.

3. In geringem Umfang werden auch die übrigen Platinmetalle, insbesondere Palladium, zur Tonung der Celloidinpapiere verwandt (s. S. 438).

Das **Goldbad** enthält Borax und Natriumazetat (z. B. 1000 ccm Wasser, 10 g Borax, 10 g Natriumazetat und 5 ccm Goldchlorid 1 : 100). Das Platinbad wird zweckmäßig mit Phosphorsäure angesetzt (z. B. 1000 ccm Wasser, 1 g K_2PtCl_4, 10 g H_3PO_4, spez. Gewicht 1,120).

Das nach der Tonung vorzunehmende Fixieren erfolgt in einem neutralen ca. 5proz. Natriumthiosulfatbad (15—20 Minuten).

Die Haltbarkeit des Bildes hängt sehr wesentlich von der Wässerung des fertig behandelten Bildes ab. Es ist daher gründlich zu wässern (1 Stunde in fließendem Wasser).

Im Tonfixierbad. Im Tonfixierbad werden die Kopien gleichzeitig getont und fixiert. Die Prinzipien der Tonfixierbäder sind auf S. 427 dargestellt.

Eine bewährte Vorschrift für die Praxis ist:

1000 ccm Wasser	8 g Zitronensäure
250 g $Na_2S_2O_3$ krist.	10 g Bleiazetat
30 g NH_4CNS	10 g Bleinitrat
8 g Alaun	50 g Goldchloridlösung 1 : 100.

Es sind auch Vorschriften für goldfreie Tonfixierbäder gegeben worden (s. VALENTA [5]). Die erhaltenen Bilder haben nicht die gleiche Haltbarkeit wie die mit Edelmetallen getonten Bilder.

Durch Ankopieren und Entwickeln (s. R. E. LIESEGANG [1]). Schwach ankopierte Bilder auf Celloidinpapieren sowie auch auf Aristopapieren lassen sich physikalisch entwickeln (vgl. S. 209). Dieser Prozeß läßt sich bei diesen Papieren um so einfacher ausführen, als die Substanz, welche das naszierende Silber liefert, in der Schicht als überschüssiges Silbernitrat bereits vorhanden ist. Es ist also nur eine Behandlung der Schicht mit einem schwach wirkenden Entwickler notwendig, um die physikalische Entwicklung auszuführen. Es finden saure Lösungen von den bekannten Entwicklersubstanzen Anwendung (s. S. 193). Speziell für diese Zwecke gab VALENTA (5) eine Vorschrift: 1000 ccm Wasser, 17 g Zitronensäure, 4 g Metol.

Die Entwicklung ist rechtzeitig zu unterbrechen, da die Bilder leicht verschleiern. (Die Entwicklung kann bei schwacher künstlicher Beleuchtung vorgenommen werden.) Um die Entwicklung schnell und exakt zu unterbrechen, werden die Kopien in ein Kochsalzbad von ca. 5% gelegt. Darauf erfolgt die Tonung (nach einem beliebigen Verfahren) und schließlich die Fixierung.

Selbsttonende Papiere. Nach dem Kopieren kommen die Bilder in ein Kochsalzbad. Der erzielte Bildton wird durch die Konzentration dieses Bades bestimmt, und zwar verschiebt sich der Ton mit steigender NaCl-Konzentration von Braunviolett nach Blauviolett (vgl. S. 424). In dem Kochsalzbad verbleiben die Kopien ca. 5—10 Minuten, worauf sie in neutralem ca. 5proz. Fixierbad fixiert und schließlich gewässert werden.

β) Das Albuminverfahren.

Nächst den Celloidinpapieren hat das Albuminpapier unter den Auskopierpapieren Bedeutung. Es ist infolge seiner geringen Haltbarkeit wenig geeignet für Massenherstellung. Die Vorzüge des Albuminpapieres liegen in der hervorragend schönen Bildwirkung (vornehmlich der neuzeitlichen Mattpapiere). Es verlangt — wie alle Auskopierpapiere — gute Negative, da die Gradation nur in sehr geringem Grade zu beeinflussen ist. Alle diese Eigenschaften machen die Albuminpapiere vornehmlich für den Fachphotographen geeignet. Ein großer Nachteil der Albuminpapierbilder ist ihre geringe Haltbarkeit, und zwar bleichen die Halbtöne mit der Zeit aus, so daß in manchen Fällen bereits nach 5 bis 10 Jahren die Bilder völlig „ausgefressen" sind.

190. Der Aufbau der Albuminschichten. Das Bindemittel der Albuminschichten ist Hühnereiweiß (Albumin). Albuminpapier ist dementsprechend ein Papier, welches mit einer Schicht von Albumin überzogen ist.

Die Bildung der lichtempfindlichen Substanz geschieht beim Albuminverfahren nicht wie bei den übrigen Verfahren durch Herstellung einer flüssigen Emulsion. Die lichtempfindlichen Silbersalze entstehen vielmehr in der bereits auf der Unterlage (Papier) befindlichen Albuminschicht. Zur Herstellung dieser Schicht wird das (vorbehandelte) Albumin zunächst „gesalzen", indem es mit Natrium-, Ammonium- oder auch Bariumchlorid (s. LYTE [1], TOWLER [1] und ENGLAND [1]) versetzt wird. Nach Lösung des Salzes wird das gesalzene Albumin auf geeignetes Papier gegossen. Dieses Papier trägt im Gegensatz zu den Celloidin-, Aristo- und Halogensilbergelatine **keine Barytschicht.**

Die so erhaltenen getrockneten Albuminpapiere sind fertig zur „Sensibilisierung". Man läßt sie dabei mit der Albuminschicht nach unten auf einer starken Silbernitratlösung schwimmen (vgl. z. B. P. E. LIESEGANG [2, 14]) (10%). Die Schicht nimmt bei dieser Behandlung Silbernitrat auf, und zwar mehr als ihrem Salzgehalt entspricht. Es wird Silbernitrat verbraucht bzw. aufgenommen:

1. durch Umsatz des Salzes in der Schicht — Silberchlorid;
2. durch Einwirkung auf das Albumin — Silberalbuminat;
3. durch Adsorption — Silbernitrat.

Nach dem Sensibilisieren der Schicht enthält die Schicht also Silberchlorid, Silberalbuminat und freies Silbernitrat. Das Silberalbuminat ist eine weiße, in Wasser unlösliche Masse, welche die Schicht mit einem unlöslichen Überzug versieht.

Die **Gradation** der Albuminpapiere ist in geringem Grade abhängig von der Konzentration der Halogensalze in der Schicht. Albumin mit hohem Chlorgehalt ist empfindlicher und arbeitet weicher als Albumin mit geringem Chlorgehalt. Die Empfindlichkeit der Albuminpapiere gleicht ungefähr denen der Celloidinpapiere.

Die Haltbarkeit der mit neutraler Silbernitratlösung behandelten Papiere ist nur gering und beträgt 2—3 Tage (im Winter, im Sommer weniger). Ein Gehalt des Silbernitratbades von 1% Zitronensäure gibt den Papieren eine Haltbarkeit von einigen Wochen. Andere organische Säuren (Weinsäure, Oxalsäure usw.) wirken ähnlich. Eine weitere Steigerung der Haltbarkeit läßt sich dadurch erreichen, daß man die sensibilisierten und nur oberflächlich getrockneten Papiere kurze Zeit (5—10 Sekunden) auf einer Zitronensäurelösung von ca. 7% schwimmen läßt. Solche Papiere halten sich bei zweckmäßiger Aufbewahrung einige Monate lang.

Der Silbergehalt (s. EDER-WENTZEL [26, 211]) des Albuminpapieres je Quadratmeter ist im Durchschnitt 0,5 mg Ag. Durch Wässern der unbelichteten Schicht können 0,43 mg Ag ausgewaschen werden. Wird eine Schicht bis zu den tiefsten Schwärzungen belichtet, fixiert und gewässert, so bleiben nur ca. 0,075 mg Ag in der Schicht zurück. Zur Erzeugung der Bilder werden also nur ca. 15% des Silbers in der Schicht verbraucht. Der Überschuß von 85% ist jedoch zur Erziehung guter Resultate notwendig.

Auch **selbsttonende Albuminpapiere** werden fabrikationsmäßig hergestellt (TRAPP und MÜNCH).

191. Die Verarbeitung der Albuminpapiere[1]**.** Die Verarbeitung der Albuminpapiere geschieht nach dem gleichen Verfahren wie bei den Celloidinpapieren. Überwiegend werden getrennte Bäder angewandt. Es kann reine Gold-, reine Platintonung oder auch kombinierte Gold- und Platintonung zur Anwendung kommen.

[1] Literatur s. auf S. 433 (Celloidinpapiere).

Wie auch bei den Celloidinpapieren müssen vor dem Tonen die löslichen Silbersalze durch Anwässern aus der Schicht entfernt werden, um ein Zersetzen des Goldbades einerseits und um Störungen bei der Tonung andererseits zu vermeiden.

Eine Vorschrift für das Goldtonbad, mit dem eine Tonskala von Gelbbraun bis Tiefschwarz erhalten werden kann, ist:

1000 ccm Wasser	0,5 g $NaCO_3$
2,5 g Natriumacetat	15 ccm Chlorgoldlösung 1 : 100.

Als Platinbad kann die Vorschrift auf S. 434 (für Celloidinpapiere) Verwendung finden.

Das Fixieren der getonten Bilder erfolgt in einer ca. 10proz. Thiosulfatlösung (10—20 Minuten). Gründliches Fixieren und Wässern ist für die Haltbarkeit der Bilder sehr wichtig!

Die geringe Haltbarkeit der Albuminbilder wird im wesentlichen durch die außerordentlich große Feinkörnigkeit des Silberniederschlages[1], aus dem sich das Bild aufbaut, bedingt. Dementsprechend ist das Bild äußeren Einflüssen (Schwefelwasserstoffeinwirkung, Oxydationseinwirkungen der Luft usw.) sehr leicht zugänglich. Außerdem enthält das Bindemittel der Schicht, das Albumin, Schwefel, so daß unter gewissen Bedingungen in der Schicht Schwefel abgespalten werden kann, der das Bild zerstört.

Platinartige Töne können auch durch Ausbleichen des fixierten Bildes und Wiederentwickeln (nach Angaben der Firma Trapp [1] & Münch) erhalten werden. — Die Kopien werden gründlich gewässert, fixiert und wiederum gewässert. Darauf gelangen sie in ein Bleichbad der Zusammensetzung:

1000 ccm Wasser
20 g Kupfersulfat krist.
40 g Natriumchlorid.

Die gebleichten, also in AgCl übergeführten Bilder werden schließlich in einem Amidolentwickler nach folgender Vorschrift wiederentwickelt, d. h. geschwärzt:

1000 ccm Wasser
30 g Natriumsulfit krist.
5 g Amidol.

Erhöhung des Sulfitgehaltes verschiebt den Ton nach Braun, Verminderung nach Blauschwarz. Nach dem Schwärzen kommen die Bilder in ein Bad von 10proz. Essigsäure oder 2proz. Kaliummetabisulfitlösung.

γ) Aristo-Papiere (Chlorsilbergelatine-Auskopierprozeß).

Es lag nahe, auch die Gelatine als Bindemittel für Auskopieremulsionen anzuwenden. In der Tat ergibt auch Chlorsilber mit den üblichen Zusätzen, wie sie die Auskopieremulsionen enthalten (Silbernitrat und organische Silbersalze bzw. organische Säuren), in Gelatine emulsioniert sehr brauchbare Auskopierschichten, die denen der Celloidinpapiere ähnlich, jedoch nicht völlig ebenbürtig sind. Namentlich gegen Feuchtigkeit sind diese Schichten sehr empfindlich. Die Haltbarkeit ist nicht groß (ca. 6 Monate; Vergilbung, Verbräunung der Schicht).

Die Bezeichnung „Aristo"-Papiere steht mit den Papieren in keinem sachlichen Zusammenhang. Sie ist willkürlich erdacht.

122. Der Aufbau der Schichten. Die Herstellung der Aristoemulsionen geschieht nach den gleichen Prinzipien wie die Herstellung der gewöhnlichen Halogen

[1] Siehe auch [illegible] (1). (Nach [illegible] findet bei der Reifung von AgBr in Eiweißemulsionen keine Kornvergröberung statt.)

silbergelatineemulsionen für den Entwicklungsprozeß: Es wird in eine Alkalihalogen ($NaCl$ oder NH_4Cl) enthaltende Gelatinelösung eine zitronensaure oder weinsaure Silbernitratlösung eingetragen. Das Silbernitrat ist dabei stöchiometrisch dem Halogen in der Gelatinelösung gegenüber im Überschuß. Ein längerer Reifungsprozeß findet nicht statt. — Ein Emulsionsrezept nach VALENTA ist auf S. 418 angegeben.

Die organischen Säuren beeinflussen sehr stark die Haltbarkeit der Papiere. Es kommen hauptsächlich Weinsäure oder Zitronensäure in Betracht. Die Aristoemulsionen sind empfindlicher als die Celloidinemulsionen.

Weitere Zusätze, wie Karbolsäure, Härtemittel usw., dienen nur dazu, die rein technische Verwendbarkeit der Papiere zu erhöhen und haben auf die Wirkungsweise der Schicht keinen Einfluß.

Die Gradation der Aristoemulsion läßt sich analog zum Celloidinverfahren durch Zusätze von Chromation (s. VALENTA [1, 4]) beeinflussen, und zwar steiler machen.

Die Aristoemulsionen werden auf Barytpapier vergossen. Man erhält auf diese Weise glänzende, halbmatte und matte Oberflächen. Die Emulsionen für tiefmatte Oberflächen erhalten vielfach einen mattierenden Zusatz von Reisstärke.

Es werden auch selbsttonende Aristopapiere hergestellt (Kodak „Solio", I. G.-Farben „Rivadem").

123. Die Verarbeitung der Aristopapiere. Die Verarbeitung der Aristopapiere ist in jeder Hinsicht der Verarbeitung der Celloidinpapiere ähnlich. Es kann sowohl Tonung in getrennten Bädern und in Tonfixierbädern wie auch Entwicklung nach Ankopieren angewandt werden. Fixiert wird in neutralem, 10—15 proz. Thiosulfatbädern. — Die Vorschriften, welche für Celloidinpapiere angegeben wurden (s. S. 433), können auch für Aristopapiere Verwendung finden.

C. Die Chromat-Kopierverfahren.

a) Grundtatsachen und Allgemeines.

Die Kopierverfahren mit Alkalibichromaten beruhen auf folgenden Tatsachen:

Wird ein organisches Kolloid (Gelatine, Leim, Gummiarabikum, Albumin) mit einer Bichromatlösung getränkt und getrocknet, so wird durch Belichtung das vorher in Wasser lösliche Kolloid gegerbt, so daß es in Wasser unlöslich wird. Der Grad der Gerbung ist je nach der Belichtung verschieden; die Kolloidschicht wird also bei Belichtung unter einem Negativ bzw. Positiv bildmäßig (d. h. mit Halbtönen) in gegerbte und weniger gegerbte Flächen aufgeteilt.

Diese derartig vorbehandelten Schichten lassen sich zur Bildherstellung verwenden, da sich die Flächen der Schichten entsprechend ihrer verschieden starken Gerbung verschieden stark anfärben lassen. So haftet z. B. auf einer in Wasser gequollenen belichteten Bichromatgelatineschicht fette Farbe nur auf den gegerbten (wasserfreien) Flächen oder trockenes Farbpulver nur auf den klebrigen, gequollenen Flächen, so daß ein Bild entsteht (Quellrelief). In diesen beiden Fällen wird also die Farbe, aus welcher sich das Bild aufbaut, von außen der bereits belichteten Schicht zugeführt.

Es kann aber auch gleich eine farbstoffenthaltende Bichromatkolloidschicht verwendet werden. Durch eine Behandlung mit warmem Wasser wird von den bildmäßig abgestuft gegerbten Flächen der Schicht bildmäßig das Kolloid weggelöst, d. h. die Schichtdicke bzw. Schichtfärbung wird bildmäßig verändert, so daß ein brauchbares Bild entsteht (Auswaschrelief).

Bei den vorstehend beschriebenen Verfahren wird die gerbende Wirkung des Bichromats in der Kolloidschicht **direkt** durch das Licht ausgelöst. Durch **indirekte Belichtung** kann die gerbende Wirkung des Bichromats folgendermaßen herbeigeführt werden: Es wird zunächst ein normales entwickeltes Silberbild auf einer Halogensilbergelatineschicht hergestellt. Diese wird mit einer Lösung von Bichromat, Ferricyankalium und Bromkalium behandelt. Es entsteht zunächst Ferricyansilber, welches mit Bromkalium Bromsilber und Ferrocyankalium bildet. Das Ferrocyankalium reduziert das Bichromat zu Chromoxyd, welches die Gerbung der Gelatine bewirkt, und zwar entsprechend der bildmäßig abgestuften Silbermenge. Nach Entfernung des Halogensilbers durch Ausfixieren liegt eine bildmäßig gegerbte Schicht vor, die nach den obenerwähnten Verfahren eingefärbt werden kann. — Weiterhin kann auch bei diesen indirekten Verfahren wieder, wie bei den direkten Verfahren, von vornherein eine farbstoffenthaltende Schicht verwandt werden, die zwecks Bildherstellung in warmem Wasser „entwickelt" wird, wobei die gegerbten Bildteile in ihrer Schichtdicke wenig verändert, die ungegerbten in ihrer Schichtdicke dagegen verringert werden.

Das Silber wird also bei diesem „**indirekten**" Verfahren nicht als Bildfarbe, sondern gewissermaßen als Überträger der Lichtwirkung auf das Bichromat benutzt.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich folgende Einteilung der Chromatverfahren, wie sie zuerst von [illegible] (8) (s. auch VOGEL [4a, 172]) angegeben wurde:

1. Direkte Verfahren. (Gerbung durch direkte Lichteinwirkung auf das Bichromat.)

a) Anfärbung der Schicht, und zwar entweder der gegerbten oder ungegerbten Schichtteile.

b) Bildfarbstoff ist in der Schicht von vornherein vorhanden („Entwicklung" in warmem Wasser).

2. Indirekte Verfahren. (Das Licht wirkt primär auf eine Halogensilbergelatineschicht, diese wird entwickelt, das entwickelte Silber löst durch chemische Einwirkung die gerbende Wirkung des Bichromats aus.)

a) Anfärbung der Schicht wie in 1a.

b) Bildfarbstoff ist in der Schicht vorhanden wie in 1b.

In dieses Schema lassen sich alle Verfahren einordnen. Ihre nähere Beschreibung, in der Reihenfolge dem Schema entsprechend, folgt im Abschnitt d dieses Kapitels S. 462.

Die **Anwendung der Chromatverfahren** bildet den anderen Kopierverfahren gegenüber verschiedene **Vorteile**, die vielleicht zunächst nicht ohne weiteres zu erkennen sind:

1. Die Abstufung (Schwärzungskurve) ist bei den meisten Chromatverfahren vorzüglich: Die Schwärzungskurve der Pigmentdrucke (S. 454) steigt nahezu unter einem Winkel von 45° fast geradlinig an (betreffs Bedeutung dieser Tatsache vgl. Nr. 109, S. 378).

2. Es ist bei verschiedenen Verfahren die Möglichkeit gegeben, leicht mehrfarbige Bilder herzustellen (Einfärben mit verschiedenen Farben; Übereinanderdrucken verschieden eingefärbter Druckplatten).

3. Bei einigen Verfahren spielt die gegerbte Chromatschicht die Rolle einer Druckplatte, so daß auf sehr einfachem und kurzem Wege größere Auflagen eines Bildes hergestellt werden können (s. auch 2).

4. Die Ausführungsform einiger Chromatverfahren, insbesondere solche, bei denen die Einfärbung der Chromatschicht durch manuelle Arbeitsweise erfolgt, gestattet, einen weitgehenden persönlichen Einfluß auf die Entstehung des Bildes

auszuüben. Es kann auf diese Weise eine große künstlerische Bildwirkung der Kopien herausgearbeitet werden.

Die Chromatverfahren werden auch in der Reproduktionstechnik angewandt: Es wird auf einer Metallplatte ein Gelatinerelief erzeugt (in warmem Wasser entwickelte, belichtete Bichromatgelatineschicht). Entsprechend der Durchlässigkeit der verschiedenen Bildflächen (Reliefdicken) kann Ätzflüssigkeit z. B. auf eine Kupferplatte einwirken, so daß eine tiefgeätzte, halbtonreiche Druckmatrize entsteht (Heliogravüre, Tiefdruck). Näheres ist im Kapitel IV „Reproduktionstechnik" nachzulesen.

Die Nachteile der Chromatverfahren bestehen hauptsächlich in der geringen Haltbarkeit und Empfindlichkeit der Schichten. Auch das gesundheitsschädliche Arbeiten mit Chromsalzen (Erzeugung von Entzündungen auf der Haut bei fortgesetzter Einwirkung der Chromsalzlösungen) kann hierzu gerechnet werden.

b) Allgemeine Grundlagen der Bildentstehung bei den Chromatverfahren.

194. Die chemischen Vorgänge bei der Gerbung. Die Klärung der chemischen Vorgänge, welche sich bei der Belichtung der Bichromate in Gegenwart organischer Substanzen (die Bichromate allein sind nicht lichtempfindlich) abspielen und zur Gerbung der Gelatine führen, unternahm zuerst EDER (*1*) in seiner klassischen Arbeit. Nach ihm ergänzten LUMIÈRE (*5, 7, 8*) und SEYEWETZ das Beobachtungsmaterial, welches zu folgender Vorstellung über den Verlauf des Belichtungs- und Gerbungsprozesses führte:

Als primäre Lichtreaktion muß eine Reduktion des Bichromats zu Chromoxyd angenommen werden, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

$$K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + K_2O + 3\,O. \qquad (1)$$

Das entstehende Chromoxyd ist die gerbende Substanz.

Das K_2O geht natürlich sofort unter Einwirkung der immer in der Schicht vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit in KOH über. Es ist anzunehmen, daß der Sauerstoff entweicht. EDER hat gezeigt, daß sich die prozentische Zusammensetzung der Gelatine durch die Gerbung nicht verändert. Dies kann als Beweis angesehen werden dafür, daß die Gelatine keinen Sauerstoff absorbiert. Ferner kann die Gerbung augenblicklich bewirkt werden, wenn mit dem Bichromat irgendein Reduktionsmittel verwandt wird, welches Sauerstoff bindet (alkalische Sulfite, Schwefelwasserstoff).

Daß Cr_2O_3 tatsächlich die gerbende Substanz ist, haben LUMIÈRE (*5, 7, 8*) und SEYEWETZ, wie unten näher ausgeführt ist, als sehr wahrscheinlich nachgewiesen.

Das nach Gleichung (1) frei werdende Alkali reagiert sofort mit überschüssigem Bichromat unter Bildung von Chromat:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH = 2\,K_2CrO_4 + H_2O. \qquad (2)$$

Das gebildete Kaliumchromat reagiert im Licht ebenfalls mit Gelatine, jedoch wesentlich langsamer als das Bichromat. Die Reaktionsprodukte sind die gleichen wie beim Vorgang (1):

$$2\,K_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 2\,K_2O + 3\,O. \qquad (3)$$

Schließlich kann noch das Chromoxyd mit dem überschüssigen Bichromat nach EDER (*1*) unter Bildung von Chromdichromat reagieren:

$$K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 = Cr_2O_3 \cdot CrO_3 + K_2CrO_4 \qquad (4)$$

Die im Licht schnell eintretende Gerbung der Gelatine vollzieht sich wesentlich langsamer auch in der **Dunkelheit**. Auch hier findet nach den Versuchen von LUMIÈRE (*5*) und SEYEWETZ eine Reduktion des Bichromats zu Chromoxyd statt.

Eine Vorstellung speziell für die Entstehung der Gerbung, d. h. Unlöslichwerden der Gelatine in Wasser, gab MAYER (*1*) in seiner unten näher besprochenen Untersuchung über die Leitfähigkeit der Bichromatgelatineschichten vom Standpunkt der Kolloidchemie:

Kolloidchemisch betrachtet, muß die Gelatine in Gegenwart der Kaliumbichromatlösung als ein negativ geladenes Hydrosol gelten, so daß das bei der Belichtung entstehende positiv geladene Kolloid des Chromhydroxyds eine Neutralisation d. h. Koagulation beider Kolloide herbeiführt. Die koagulierte Gelatine, die das ausfällende Chromhydroxyd adsorbiert enthält, ist in Wasser unlöslich. Das durch die Belichtung entstehende Chromoxyd kann durch Aufnahme von Wasser leicht in Hydroxyd übergehen:

$$Cr_2O_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,Cr(OH)_3 .$$

Die Untersuchungen von LUMIÈRE (*5, 7, 8*) und SEYEWETZ über die verschiedenen Reaktionen (1—4) des oben dargelegten Reaktionsschemas für die Prozesse, welche sich bei der Lichtgerbung der Bichromatgelatineschichten abspielen und die sich im wesentlichen bereits aus den Arbeiten EDERS ergeben hatten, können in drei Abschnitte eingeteilt werden:

1. Die Zusammensetzung der durch normale Chromsalze (ohne Lichtwirkung) unlöslich gemachten Gelatine.

2. Die Zusammensetzung der durch Bichromat und Lichtwirkung unlöslich gemachten Gelatine.

3. Die Zusammensetzung der durch Bichromat ohne Lichtwirkung unlöslich gewordenen Gelatine.

Die Arbeiten über das **erstgenannte Problem** ergaben zunächst die wichtige Tatsache, daß die kleinste Menge Chromalaun, welche die Gelatine derartig gerbt, daß sie in siedendem Wasser unlöslich ist, ca. **2 g Chromalaun auf 100 g Gelatine beträgt.** Diese Minimalmenge bleibt stets die gleiche, unabhängig von der Konzentration der Gelatinelösung und unabhängig von dem Anion des Chromsalzes. Allein die Zeit, in welcher die Gelatine in den unlöslichen Zustand übergeführt wird, ist von der Konzentration der Gelatinelösung abhängig. So werden mit 2 g Chromalaun Gelatinelösungen von über 5% Gelatinegehalt in wenigen Stunden, von 2,5% in ca. 50 Stunden bis zur Unlöslichkeit in kochendem Wasser gegerbt. Die Länge der Zeit ist ungefähr proportional dem Verdünnungsgrad der Gelatinelösung.

Weiter fanden LUMIÈRE und SEYEWETZ eine **Maximalmenge Chromalaun**, welche 100 g **Gelatine** zu fixieren vermag. Drei durch Hinzufügen von zunehmenden Mengen Chromalaun zu Gelatinelösungen durchgeführte Versuchsreihen ergaben, daß bis zu 21 g **Chromalaun auf 100 g Gelatine** durch Waschen mit kaltem Wasser aus der erstarrten Gelatine der Chromalaun nicht mehr zu entfernen ist. Die 21 g Chromalaun übersteigenden Mengen dagegen sind auswaschbar. Um 100 g Gelatine mit Chromsalz zu sättigen, ist also ungefähr eine zehnmal so große Menge Chromalaun notwendig, wie zur völligen Gerbung (d. h. Unlöslichmachen in kochendem Wasser) der gleichen Menge Gelatine.

Die gefundene Maximalmenge des durch die Gelatine gebundenen Chroms konnte auch auf anderem Wege bestätigt werden: Wird Gelatine mit einem Überschuß von Chromalaun unlöslich gemacht, mit heißem Wasser von jeder Spur löslichen Produkts befreit, darauf getrocknet und verascht, so bleiben in der

Asche von 100 g Gelatine 3,3 g Cr_2O_3 zurück. Diese Menge Cr_2O_3 entspricht genau 21 g $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$.

Um die Extraktion mit heißem Wasser ausführen zu können, ohne eine teilweise Zersetzung bzw. Auflösung der gegerbten Gelatine zu erhalten, muß das Waschwasser alkalisch gemacht werden (0,3% NH_4OH oder 1% Na_2CO_3). Durch den Alkaligehalt wird die von der gegerbten Gelatine abgespaltene Säure, welche die Zerstörung der Gelatine hervorruft, neutralisiert.

Die Tatsache, daß die Gelatine eine konstante Maximalmenge Chrom fixiert, scheint darauf hinzudeuten, daß eine wohlcharakterisierte Verbindung, vielleicht in Form eines Additionsproduktes vorliegt, was auch mit der kolloidchemischen Vorstellung übereinstimmen würde.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche ist bewiesen, daß das Chrom in seinen Verbindungen als Chromiion eine gerbende Wirkung hat und daß die gerbende Substanz in der belichteten Bichromatgelatine mit großer Wahrscheinlichkeit das aus dem reduzierten Bichromation entstandene Chromoxyd ist. Zugleich sind einige quantitative Daten über die Wirkungsweise des Chromoxyds bzw. über die entstehende Chromgelatineverbindung gewonnen worden.

LUMIÈRE (7) und SEYEWETZ gingen nun zur Untersuchung der Bichromatgelatineschichten selbst über.

Nach dem oben erwähnten Reaktionsschema (Gleichung 2 und 3) muß bei der Belichtung der Bichromatgelatineschichten Alkali frei werden. Um dies zu beweisen, wurden belichtete Bichromatgelatineschichten (mit 3proz. Lösung von $K_2Cr_2O_7$ sensibilisiert) mit kaltem Wasser gewaschen, bis alle löslichen Substanzen aus der Schicht entfernt waren. In dem Bichromat enthaltenden Waschwasser wurde das Verhältnis Cr : K bestimmt. In Tabelle 225 sind die gefundenen Zahlen für den Chromgehalt von 100 g ausgewaschener Substanz.

Tabelle 225. Gehalt an Chrom (Cr_2O_3) in dem Waschwasser belichteter Bichromatgelatineschichten.

Belichtungsdauer Stunden	Cr_2O_3 auf 100 g ausgewaschene Substanz g	Belichtungsdauer Stunden	Cr_2O_3 auf 100 g ausgewaschene Substanz g
0	53,4	6	48,79
2	50,51	12	48,57

Da sich die Menge des Chroms in dem ausgewaschenen Bichromat, d. h. das Verhältnis Cr : K mit steigender Belichtung der Schicht in steigendem Maße verringert, kann geschlossen werden, daß das Licht Alkali in Freiheit setzt, dessen Menge mit der Dauer der Belichtung wächst.

Die Bildung von Chromichromat (Gleichung 4 des Schemas, S. 439) wies EDER (1) nach, indem er die gegerbte Gelatine zunächst mit heißem Wasser auswusch, bis dieses nicht mehr gefärbt war, und darauf mit heißem ammoniakalischem Wasser Chromsäure auszog. Nach den Beobachtungen von LUMIÈRE und SEYEWETZ kann mit dieser Methode wohl Chromsäure qualitativ nachgewiesen werden, doch ist es nicht möglich, das Verhältnis CrO_3 : Cr_2O_3 quantitativ zu bestimmen. Ammoniak löst in der Wärme erhebliche Mengen Gelatine, welche Cr_2O_3 mitführt. Außerdem konnte festgestellt werden, daß sich durch Waschungen mit heißem Wasser fast die ganze Menge der Chromsäure aus den belichteten Bichromatschichten ausziehen läßt, die EDER als Chromichromat existierend annahm. Weiterhin ergab eine Wiederholung der EDERschen Versuche durch LUMIÈRE und SEYEWETZ, daß die Analysenresultate stets einem Körper mit sehr wenig CrO_3 im Verhältnis zu Cr_2O_3 entsprechen.

Die Bildung von Chromichromat in den belichteten Bichromatschichten spielt daher, soweit die Analysenmethode zur Bestimmung der gebildeten

$Cr_2O_3 \cdot CrO_3$-Menge überhaupt eine Beurteilung zuläßt, nur eine untergeordnete Rolle.

Es folgen nun die wichtigsten Resultate der Untersuchungen von LUMIÈRE und SEYEWETZ: die Abhängigkeit des Cr_2O_3-Gehaltes der belichteten Bichromatgelatine von verschiedenen Faktoren, insbesondere von der Belichtung.

Zunächst wurde festgestellt, daß Bichromatlösungen von mindestens 0,1 % angewandt werden müssen, um die Gelatine derartig zu gerben, daß sie in kochendem Wasser unlöslich wird. Die Bestimmung der Chromoxydmenge, die bei dieser Bichromatkonzentration und bei der kürzesten Zeit der Belichtung für die Unlöslichkeit von der Gelatine zurückgehalten wird, ergab eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den obenerwähnten Versuchen über die Wirkung des Chromalauns auf Gelatine. In beiden Fällen wurde als geringste Cr_2O_3-Menge, welche 100 g Gelatine in siedendem Wasser unlöslich macht, ca. 0,35 g Cr_2O_3 gefunden (s. auch Tabelle 226).

Mit steigenden Bichromatkonzentrationen wachsen die von der Gelatine zurückgehaltenen Cr_2O_3-Mengen (immer bei den geringsten zum Unlöslichwerden der Gelatine notwendigen Belichtungen!). Einige diesbezügliche Analysendaten sind in Tabelle 226 wiedergegeben.

Tabelle 226. Menge des Cr_2O_3, die von 100 g Gelatine nach der kürzesten Zeit der Belichtung, die zum Unlöslichwerden der Gelatine in siedendem Wasser notwendig ist, bei verschiedenen $K_2Cr_2O_7$-Konzentrationen zurückgehalten wird.

Konzentration des $K_2Cr_2O_7$-Bades %	Von 100 g Gelatine zurückgehaltene Cr_2O_3-Menge g
0,1	0,30[1]
0,5	0,87
1,0	1,08

[1] Geringste Cr_2O_3-Menge, welche überhaupt bei Belichtung der Bichromatgelatineschicht 100 g Gelatine unlöslich machen kann; vgl. S. 440, entsprechend 2 g Chromalaun.

Die Abhängigkeit der von der Gelatine zurückgehaltenen Chromoxydmengen von der Belichtungsdauer einer Bichromatgelatineschicht gibt Tabelle 227 wieder. Bei diesen Versuchen wurden die Gelatineplatten in Kaliumbichromatlösungen von einer Maximalkonzentration von 7 % gebadet, die nach den Beobachtungen von LUMIÈRE und SEYEWETZ angewandt werden kann, ohne daß die Gelatine von der Bichromatlösung zersetzt wird.

Tabelle 227. Von 100 g Gelatine zurückgehaltene Cr_2O_3-Mengen, bei steigender Belichtung von Bichromatgelatineschichten, die in einer 7proz. $K_2Cr_2O_7$-Lösung sensibilisiert wurden.

Belichtungszeiten	Cr_2O_3 pro 100 g Gelatine g	Asche	Gelatine (aus der Differenz berechnet)	Belichtungszeiten	Cr_2O_3 pro 100 g Gelatine g	Asche	Gelatine (aus der Differenz berechnet)
6 Stunden	5,48	0,26	93,47	8 Tage	8,08	0,80	90,07
12 Stunden	7,36	0,10	91,84	3 Wochen	9,04	0,14	90,73
24 Stunden	7,42	0,06	92,20	7 Wochen	9,9	—	—
3 Tage	7,88	0,23	91,42				

Weitere Versuche mit Bichromatschichten in ähnlicher Weise, wie durch Tabelle 227 charakterisiert wird, doch bei anderen $K_2Cr_2O_7$-Konzentrationen, zeigten, daß die in Tabelle 227 verzeichneten Daten nahezu für alle Schichten gelten, die mit $K_2Cr_2O_7$-Lösungen von 3—7 % sensibilisiert waren.

Die von der Gelatine in belichteten Bichromatgelatineschichten zurückgehaltene Cr_2O_3-Menge wächst also zunächst mit der Belichtung und scheint gegen einen Endwert von ca. 10 g Cr_2O_3 je 100 g Gelatine zu konvergieren. Da, wie oben erwähnt, die geringste Cr_2O_3-Menge, welche unter günstigen Bedingungen

100 g Gelatine in siedendem Wasser unlöslich machen kann, 0,35 g Cr_2O_3 beträgt, so kann der Gehalt der unlöslichen Gelatine an Cr_2O_3 in belichteten Bichromatschichten nur zwischen 0,35—10 % Cr_2O_3 schwanken.

Die Maximalmenge der Chroms, entsprechend 10 % Cr_2O_3, die von der durch Belichtung unlöslich gewordenen Bichromatgelatine zurückgehalten wird, ist etwa dreimal größer als die der direkt durch Chromsalze (Chromalaun) unlöslich gemachten Gelatine (vgl. die oben S. 441 erwähnten Zahlen).

Diese Erscheinung kann nach Lumière und Seyewetz folgendermaßen erklärt werden: Die Wirkung des Lichtes auf die Bichromatgelatine verläuft in zwei Phasen: In der ersten fixiert sich eine Chrommenge von etwa 3,5 %, die der Maximalmenge bei der direkten Gerbung durch Chromsalze entspricht, auf der Gelatine. Diese Menge bewirkt allein die Gerbung. In der zweiten Phase setzt sich die Reaktion des Bichromats fort durch Wechselwirkung mit der Gelatine. Die Menge des in dieser zweiten Phase gebildeten Chromoxyds wächst mit der Dauer der Belichtung, bis das Bichromat zum Teil in Cr_2O_3, zum Teil in K_2CrO_4 umgesetzt ist. Das entstandene Chromat (Gleichung 3 im Schema auf S. 439) wird nur sehr langsam vom Licht reduziert, so daß seine Wirkung praktisch nicht mehr in Betracht kommt.

Diese Deutung gibt auch zugleich eine Erklärung für die bekannte, der Gerbungswirkung des Kaliumbichromats gegenüber gesteigerte Wirkung des Ammoniumbichromats. Bei Verwendung des $(NH_4)_2Cr_2O_7$ nämlich ist das sekundär durch die Lichtwirkung entstehende $(NH_4)_2CrO_4$ nicht so lichtbeständig wie das bei Verwendung von $K_2Cr_2O_7$ entstehende K_2CrO_4. Es wird durch Licht ebenfalls leicht zerlegt in Cr_2O_3, NH_3 und O_2. Die für die Gerbung der Gelatine maßgebende Cr_2O_3-Menge ist also bei genügend großen, gleichen Belichtungen bei Verwendung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ größer als bei Verwendung von $K_2Cr_2O_7$. Außerdem scheint aber auch das Ammoniumbichromat selbst leichter im Licht reduziert zu werden als das Kaliumbichromat. Infolge dieser Wirkungen wird in der Praxis das Ammoniumbichromat dem Kaliumbichromat meist vorgezogen. Die mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$ sensibilisierten Schichten sind empfindlicher als die mit $K_2Cr_2O_7$ sensibilisierten.

Versuche ergaben, daß mit $K_2Cr_2O_7$ nach siebenwöchiger Belichtung die Gelatine einen Chromoxydgehalt von 10 % hatte, während bei Verwendung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ diese Konzentration bereits nach einstündiger Belichtung überstiegen wurde.

Auch verschiedene andere Bichromate wurden von Lumière (7) und Seyewetz auf ihre Verwendbarkeit zur Sensibilisation von Gelatineschichten untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 228 wiedergegeben.

Auch nach diesen Zahlen ist das Ammoniumbichromat das zur Sensibilisation der Schichten geeignetste Bichromat.

Schließlich haben Lumière und Seyewetz noch die Zusammensetzung der im Dunkeln ohne Lichtwirkung unlöslich gewordenen Bichromatgelatine untersucht. Es wurden zwei Fälle in Betracht gezogen:

1. Langsame Entstehung der Unlöslichkeit der Schichten bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Schnell erzeugte Unlöslichkeit bei 120° C.

In beiden Fällen wurde mit einer 3 proz. $K_2Cr_2O_7$-Lösung sensibilisiert.

Die Resultate zeigen, daß die Chromoxydmenge in der Gelatine im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam ansteigt. Nach einem Monat betrug der Cr_2O_3-Gehalt der Gelatine nur 0,67 %, nach 4½ Monaten erst 1,15 % Cr_2O_3, während nur wenige Stunden Belichtung einen Gehalt von 5 % Cr_2O_3 ergaben. Auch die 4½ Monate gelagerten Schichten widerstanden nicht vollständig der Einwirkung siedenden Wassers.

Tabelle 228. Cr_2O_3-Gehalt (in Prozent) der Gelatine in verschiedenen Bichromatschichten. Alle Bichromate wurden in einer Konzentration entsprechend 3% $K_2Cr_2O_7$ angewandt.
Alle Schichten wurden zusammen gleich lange, ca. 9 Stunden, belichtet.

Bichromat	Cr_2O_3 pro 100 g Gelatine g	Gelatine berechnet aus der Differenz	Asche	Metalloxyde
CrO_3	11,09	88,49	0,22	—
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	14,14	85,38	0,42	—
$K_2Cr_2O_7$	7,64	91,97	0,39	—
$Na_2Cr_2O_7$	10,48	88,77	0,47	—
$Li_2Cr_2O_7$	11,71	87,67	0,58	—
$CuCr_2O_7$	8,88	83,85	—	CuO 7,17
$ZnCr_2O_7$	8,85	86,38	0,76	ZnO 3,88
$BaCr_2O_7$	9,97	85,38	—	BaO 3,5
$PbCr_2O_7$	6,87	90,65	—	PbO 1,96
$Al_2(Cr_2O_7)_3$	12,69	86,37	0,11	Al_2O_3 0,83
$Fe_2(Cr_2O_7)_3$	0,83	85,66	—	Fe_2O_3 12,4

Im Gegensatz hierzu enthält die Gelatine der bei 120° C gelagerten Schichten bereits nach 1 Tag 9,11% und nach 6 Tagen 22,7% Cr_2O_3. Diese Gelatine widersteht zwar dem Einfluß des siedenden Wassers bezüglich ihrer Löslichkeit, doch zerfällt sie im kochenden Wasser in sehr feine Partikel, wodurch eine teilweise Zersetzung, eine „Desorganisation" der Gelatine angezeigt werden dürfte, die wahrscheinlich durch die direkte Reduktion des Bichromats durch die organische Substanz (zweite Phase der Belichtungsvorgänge, vgl. oben) hervorgerufen wird.

125. Die Änderung der Leitfähigkeit der Chromatgelatineschichten bei der Gerbung. Mit Hilfe einer gänzlich anderen Methode als der chemisch-analytischen sind die Veränderungen in Bichromatgelatineschichten während der Belichtung von H. Mayer (*1*) verfolgt worden: Es wurde die elektrische Leitfähigkeit der Schicht gemessen.

Die Versuchsanordnung war im Prinzip folgendermaßen: Ein Kondensator wurde während der Zeit t geladen (nach jeder Messung wurde der Strom kommutiert, um den Einfluß der Polarisation auszuschalten) und in ein ballistisches Galvanometer entladen. Bezeichnet R den galvanischen Widerstand der lichtempfindlichen Bichromatgelatineschicht, C die Kapazität des Kondensators (0,1—1 M. F.), V das jeweilige Potential an den Kondensatorbelegungen, E die elektromotorische Kraft der Batterie, J die jeweilige Ladungsstromstärke, so gilt die Beziehung:

$$R \cdot J + V = E. \tag{1}$$

Ferner wird die jeweilige Ladungsstromstärke ausgedrückt durch:

$$J = C \frac{dV}{dt}, \tag{2}$$

so daß sich durch Einsetzen von (2) in (1) ergibt:

$$R C \frac{dV}{dt} + V = E$$

oder integriert zwischen den Grenzen 0 bis t und 0 bis V:

$$V = E\left(1 - e^{-\frac{t}{RC}}\right).$$

Ist weiter die zur Ladung des Kondensators auf das Potential V notwendige Elektrizitätsmenge Q, so gilt:

$$Q = \int_0^T J \cdot dt.$$

Durch Einführung von (2) und Integration ergibt sich:

$$Q = E \cdot C \left(1 - e^{-\frac{T}{RC}}\right). \tag{3}$$

Diese Elektrizitätsmenge Q kommt im Galvanometer zur Entladung; der bewirkte Ausschlag sei N. Es gilt demnach auch:

$Q = G \cdot N$, wenn G die Galvanometerkonstante bedeutet.

Unter Berücksichtigung von (3) erhält man:

$$-G \cdot N + E \cdot C = E \cdot C \cdot e^{-\frac{T}{RC}}$$

und schließlich für den zu messenden Widerstand der Schicht:

$$\boxed{R = -\frac{T}{C} \frac{1}{\ln\left(1 - \frac{G \cdot N}{C \cdot E}\right)}}. \tag{4}$$

Für Herstellung der Schichten wurden auf 9 × 12-Glasplatten 5 ccm einer Lösung von

96 ccm Wasser dest.
4 g Emulsionsgelatine
0,5 g $K_2Cr_2O_7$

vergossen. Um den störenden Einfluß der Schwankungen der Luftfeuchtigkeit während der Messung auszuschalten, wurde für einen luftdichten Abschluß der zu untersuchenden Schicht gesorgt. Die Belichtung der Platten erfolgte in diffusem, möglichst gleichartigem Tageslicht. Die aufgewandten Lichtmengen wurden in Graden des Vogelschen Papierskalen-Photometers angegeben. Danach verhalten sich die Logarithmen der zur Verwendung kommenden Lichtmengen wie die abgelesenen Kopiergrade.

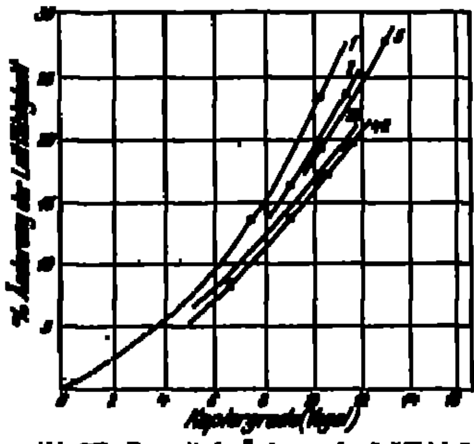


Abb. 282. Prozentuale Änderung der Leitfähigkeit von verschieden lange gelagerten Bichromatschichten bei steigender Belichtung. (Die Zahlen an den Kurven bedeuten Tage Lagerdauer.) (Vgl. Tabelle 230.)

Wie aus allen Messungen hervorgeht, findet durch die Belichtung eine wesentliche Erniedrigung des Widerstandes der Bichromatgelatineschichten statt. Mit der Dauer der Belichtung wächst der Widerstand kontinuierlich entsprechend den Kurven der Abb. 282.

Aus Tabelle 230 sind die zu Abb. 282 gehörigen näheren Versuchsbedingungen ersichtlich.

Aus den Resultaten ergibt sich, daß die Änderung der Leitfähigkeit der Bichromatgelatineschichten bei der Belichtung für Platten gleichen Alters bei gleicher Belichtung gleich ist, auch bei sehr verschiedenen, durch verschiedenen Wassergehalt der Schichten bedingten Anfangswiderständen. Die prozentuale Änderung der Leitfähigkeit ist daher eine für die Lichtwirkung charakteristische Größe. Mit dem Alter nimmt die Lichtempfindlichkeit der Bichromatgelatine, gemessen durch die prozentuale Leitfähigkeitsänderung, ab (Tabelle 230). Die durch Belichtung bewirkten Veränderungen der Leitfähigkeit setzen sich noch im Dunkeln fort. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten belichteter und unbelichteter Schichten sind verschieden.

Tabelle 229. Änderung des elektrischen Widerstandes von Bichromatgelatineschichten bei steigender Belichtung (gemessen in Prozenten der Änderung des Galvanometerausschlages) und bei verschieden alten Schichten.

Alter der Schichten Tage	Galvanometerausschlag vor der Belichtung	Aufgewandte Lichtmenge (Vogelscher Kopiergrad)	Prozentuale Änderung des Galvanometerausschlages durch die Belichtung
1	20,5	7,5	13,7
		10,3	23,4
2	20,8	9,0	16,4
		11,3	22,6
5	24,3	10,3	19,2
		12,0	28,0
23	24,2	6,5	8,7
		10,3	17,2
		11,3	19,5
42	22,6	6,5	8,3
		9,0	13,6
		10,5	17,4
		11,5	19,6

c) Sensitometrische Eigenschaften der Bichromatgelatineschichten.

Wie schon in der Einleitung (S. 438) erwähnt, zeichnen sich die Gradationskurven der Bichromatgelatineschichten zum Teil durch lange geradlinige, annähernd unter 45° ansteigende Kurventeile aus. Der untere Durchhang, der bei den Schwärzungskurven der Halogensilberemulsionsschichten auftritt und bis zu einem gewissen Grade starke Verzerrungen der Tonwerte auf den Kopien verursacht, ist bei den Gradationskurven der Bichromatgelatineschichten sehr wenig ausgeprägt. Die Bichromatgelatineschichten ergeben daher, wie aus der Praxis bekannt, sowohl in den Schatten wie auch in den Lichtern vorzüglich abgestufte Kopien.

Das im folgenden wiedergegebene Beobachtungsmaterial ist erst in neuester Zeit gewonnen und einer Arbeit von HARDY (*1*) und PERRIN entnommen worden. Das Schwärzungsgesetz für das Pigmentverfahren (s. Nr. 127, S. 447) ist von RICHTER (*1*) untersucht worden.

126. Die Entstehung der Gradationskurve (Schwärzungskurve) der Bichromatgelatineschichten. Für einen Prozeß, bei dem eine Bichromatgelatineschicht auf einer Glasplatte durch die Glasschicht hindurch belichtet, dann in warmem Wasser entwickelt und schließlich eingefärbt wird, kann die Beziehung Farbdichte — logarithmische Exposition folgendermaßen abgeleitet werden (s. HARDY [*1*] und PERRIN).

Es sei J die Lichtintensität an der der Lichtquelle zugewandten Schichtseite. Ist a der Absorptionskoeffizient der Gelatineschicht, so ist die Lichtstärke J_s in einer Entfernung s von der Oberfläche der Schicht:

$$J_s = J \cdot e^{-as}, \text{ entsprechend dem Absorptionsgesetz.}$$

Die Lichtmenge, welche die Schicht in einer Entfernung s von der Oberflächenschicht in der Zeit t erhält, ist somit:

$$E_s = J_s \cdot t = J \cdot t \cdot e^{-as} = E \cdot e^{-as} \text{ (E die Lichtmenge an der Oberfläche).} \quad (1)$$

Diese Beziehung logarithmiert ergibt:

$$as = \ln E - \ln E_s. \quad (2)$$

Die „Entwicklung" der Schicht in warmem Wasser bewirkt ein Weglösen aller Gelatine, welche unterhalb einer bestimmten Härtung liegt. Diese Grenze ist abhängig von der Entwicklungszeit und Temperatur. Das entstehende Gelatinerelief (ein Auswaschrelief) ist also begrenzt auf der einen Seite von der Glasunterlage und auf der anderen Seite von einer Oberfläche, auf der die Härtung bzw. Löslichkeit der Gelatine konstant ist. Diese „isoklerothenen" Schichten sind offenbar gekennzeichnet durch gleiche Belichtungen (N'). Die Dicke des Reliefs an Stellen der Belichtungen N' ist also nach (2)

$$d = \frac{1}{a} \ln \frac{N}{N'} . \tag{3}$$

Wird angenommen, daß beim Einfärben des Reliefs (z. B. beim Baden in Farbstofflösung) der Farbstoff sich in der Schicht gleichmäßig verteilt, daß also der Farbstoffgehalt von jedem Gelatineraumteil des Reliefs gleich ist, so gilt für Stellen der Schichtdicke d:

$$J' = J \cdot e^{-bd} , \tag{4}$$

wenn J die auffallende, J' die durchgelassene Lichtintensität und b den Absorptionskoeffizienten der gefärbten Schicht darstellt. Wird die Dichte der Schicht in der üblichen Weise definiert:

$$D = \lg \frac{J}{J'} ,$$

so ergibt sich mit Hilfe von (4):

$$D = \lg \frac{J}{J'} = \frac{1}{K} \ln \frac{J}{J'} = \kappa \cdot b \cdot d . \tag{5}$$

Werden (3) und (5) kombiniert, so resultiert:

$$D = \frac{b}{a} \cdot \lg \frac{N}{N'} . \tag{6}$$

Die Abhängigkeit der Dichte von der Exposition nimmt für die Bichromatgelatineschichten — allerdings unter der Voraussetzung, daß die bei der Ableitung der Gleichung (6) gemachten Annahmen streng erfüllt sind (vor allem die gleichmäßige Anfärbung!) — die einfache Form einer reinen logarithmischen Funktion an. Die logarithmischen Gradationskurven müssen also geradlinig verlaufen, wie es in der Praxis auch weitgehend der Fall ist.

In Gleichung (6) stellt der Quotient $\frac{b}{a}$ die Neigung der Geraden dar. Es ist also:

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{b}{a} . \tag{7}$$

N' in (6) entspricht der Inertia:

$$i = N' . \tag{8}$$

197. Das Schwärzungsgesetz ($J \cdot t$-Gesetz) bei den Chromatverfahren. Das **Schwärzungsgesetz** ($J \cdot t$-Gesetz) für Bichromatgelatineschichten wurde für den Fall des Pigmentverfahrens von [illegible] (1) untersucht.

Es wurden ebenfalls, wie in den schon bereits oben erwähnten Arbeiten, Pigmentschichten auf Glas verwandt (nach einer Vorschrift von Liesegang). Als Farbstoff diente chinesische Tusche. Sensibilisiert wurden die Platten in einer 1 proz. $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Die Belichtung geschah mit Hilfe des Scheinerschen Sensitometers mit Tageslicht. Die Photometrierung der Schichten erfolgte mit der Kaliumzelle nach Elster und Geitel.

In den Abb. 283 und 284 sind die Schwärzungskurven einmal in Funktion von lg J, das andere Mal in Funktion von lg t (Belichtungszeit) wiedergegeben.

Wie ersichtlich, steigen die Kurven — entsprechend Gleichung (6) auf S. 447 — geradlinig an. Es sind weder Überbelichtungs- noch Unterbelichtungsgebiete zu bemerken. (Kein Umbiegen der Kurven konvex oder konkav zur x-Achse.)

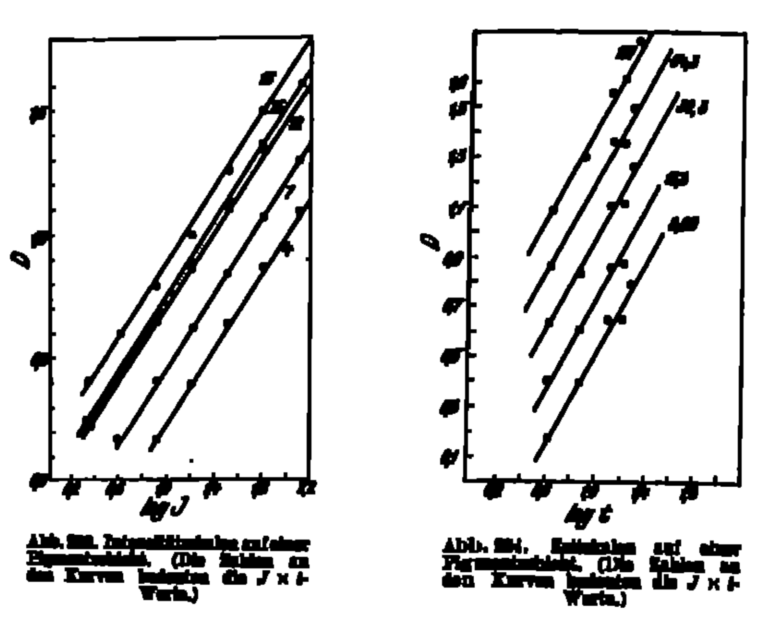


Abb. 283. Intensitätsskalen auf einer Pigmentschicht. (Die Zahlen an den Kurven bedeuten die $J \times t$-Werte.)

Abb. 284. Zeitskalen auf einer Pigmentschicht. (Die Zahlen an den Kurven bedeuten die $J \times t$-Werte.)

Tabelle 230 zeigt, daß das Bunsen-Roscoesche Gesetz für den untersuchten Fall und wahrscheinlich auch für alle Bichromatgelatineprozesse keine Gültigkeit hat.

Tabelle 230. Dichten und entsprechende $J \cdot t$-Werte bei verschiedenen J-Werten für eine Pigmentschicht (auf Glas).

Dichten	Zugehörige $J \cdot t$-Werte				
	für J = 127	für J = 64,8	für J = 38,3	für J = 18,8	für J = 8,69
0,8	253	213	199	179	161
1,0	411	353	323	289	250
1,2	667	560	536	480	405

Berechnet man dagegen den Schwarzschild-Exponenten p aus mehreren zur gleichen Schwärzung gehörenden Zahlenpaaren von J und t gemäß der Gleichung

$$J_1 \cdot t_1^p = J_2 \cdot t_2^p,$$

so ergibt sich ein mittlerer Wert von 1,24. Die Konstanz der Produkte $J \cdot t^{1,24}$ ist, wie Tabelle 231 zeigt, weitgehend, so daß hier der Schwarzschild-Exponent p als konstant angesehen werden darf (vgl. II, C, d, insbes. Nr. 89, S. 290).

198. Die Empfindlichkeit von Bichromatgelatineschichten. Die Empfindlichkeiten der Bichromatgelatineschichten wurde von Hardy und Perrin (vgl. Abb. 285, 288, 289, mittlerer Inertiawert $6 \cdot 10^4$ m-Kerzen) etwa $6 \cdot 10^6$ mal niedriger als die gebräuchlichen hochempfindlichen Negativschichten und $4 \cdot 10^3$ mal geringer als die der gebräuchlichen Gaslichtpapiere gefunden.

Tabelle 221. Dichten und zugehörige $J \cdot t^{1,24}$-Werte für eine Pigmentschicht (vgl. Tabelle 220).

Dichten	$J \cdot t^{1,24}$-Werte				
	für $J = 127$	für $J = 64,8$	für $J = 32,3$	für $J = 16,3$	für $J = 8,09$
0,8	289	292	299	317	304
1,0	545	532	561	578	570
1,2	1049	941	1083	1082	1037

129. Einflüsse verschiedener Faktoren auf die sensitometrischen Eigenschaften der Bichromatgelatineschichten. HARDY und PERRIN haben in ihrer Arbeit die Einflüsse der verschiedenen Operationen und Faktoren, die bei der Ausführung der Chromatverfahren eine Rolle spielen, auf die sensitometrischen Eigenschaften der von ihnen verwandten Bichromatschichten untersucht. Die von ihnen verwandten Schichten und Methoden (zum Teil schon oben erwähnt) waren kurz folgende:

Diapositivplatten (EASTMAN-Slow-Lantern) wurden durch Baden (5 Minuten bei 13—18° C) in einer Lösung von

$$\begin{array}{l} 25\ \mathrm{g}\ (NH_4)_2Cr_2O_7 \\ 1000\ \mathrm{ccm\ Wasser} \\ 5\ \mathrm{ccm\ Ammoniak\ (spez.\ Gew.} = 0{,}88) \end{array}$$

sensibilisiert, darauf getrocknet, mit einer 1490 kerzigen Metallfadenlampe in einer Entfernung von ca. 60 cm (= 4000 m-Kerzen) bis zu 800 Sekunden belichtet und in Wasser von 55° C 4 Minuten lang entwickelt bzw. geätzt. Bis zu diesem Stadium war das Halogensilber noch in der Schicht vorhanden. Die durch das Halogensilber verursachte geringe Schwärzung verschwand völlig in dem nun folgenden Fixierbad (20 proz. $Na_2S_2O_3$-Bad). Die gewässerten und getrockneten Schichten (sie waren völlig durchsichtig und glasklar) wurden nunmehr durch Baden (32 Minuten) in einer 0,5 proz. roten Farbstofflösung angefärbt. Die Dichten wurden in grünem monochromatischem Licht photometriert. Das Halogensilber spielte hier nur eine untergeordnete Rolle, und zwar die eines Dämpfungsfarbstoffes (vgl. S. 451).

Der Einfluß der Konzentration der Bichromatsensibilisierungslösung auf die Gradationskurve der Schicht. Die Variation der Konzentration der Sensibilisierungslösung im Verhältnis 2 : 1 ergab eine Erhöhung des γ-Wertes und des Schwellenwertes (Inertiawertes) entsprechend Abb. 285.

Die Erhöhung des γ-Wertes ist auf eine Verringerung des Wertes von e in Gleichung (7) (S. 447) zurückzuführen, infolge der verringerten Gelbanfärbung der Schicht durch die verminderte Bichromatkonzentration in der Schicht. Die Erhöhung des Inertiawertes ist auf chemische Einflüsse zurückzuführen. — Die Sensibilisierungsbedingungen wie **Badezeit der Schichten und Temperatur des Bades hatten wenig Einfluß.**

Der Einfluß der Lagerdauer der Bichromatgelatineschichten. Der Einfluß der Lagerdauer der Bichromatgelatine äußert sich vornehmlich in einer Veränderung des Inertiawertes, und zwar in einer Erniedrigung desselben. Abb. 286 zeigt diesen Einfluß, und zwar sowohl bei einer Lagerung der Schichten zwischen Sensibilisierung und Belichtung (Kurve A), als auch bei einer Lagerung der Schichten zwischen Exposition und Entwicklung bzw. Ätzung (Kurve B).

Der γ-Wert der Gradationskurven bleibt unverändert.

Der Einfluß der Entwicklungs- bzw. Ätzbedingungen. Die Entwicklungsbedingungen können in zweifacher Hinsicht variiert werden:

1. Temperaturerhöhung; 2. Einwirkungsdauer.

Erhöhte Temperatur bei gleicher Einwirkungsdauer, wie auch erhöhte Einwirkungsdauer bei konstanter Temperatur bewirken eine Abnahme der Empfindlichkeit der Schichten (Zunahme der Inertia) und **keine** Veränderung des γ-Wertes. Diese Beobachtungen lassen sich aus den auf S. 447 dargelegten, theoretischen Betrachtungen ableiten:

Durch verstärkte Entwicklung wird der Wert von E' vergrößert, weil die insklerotische Oberfläche des Reliefs näher an die Glasschicht heranrückt. In Gleichung (3) (S. 447) wird also d kleiner, d. h. E' wächst. Nach (8) entspricht aber $E' = i$. — Die Unabhängigkeit des γ-Wertes von den Entwicklungsbedingungen folgt aus (7). Der γ-Wert ist allein von den Absorptionskoeffizienten der Schichten während der Belichtung und nach der Einfärbung abhängig.

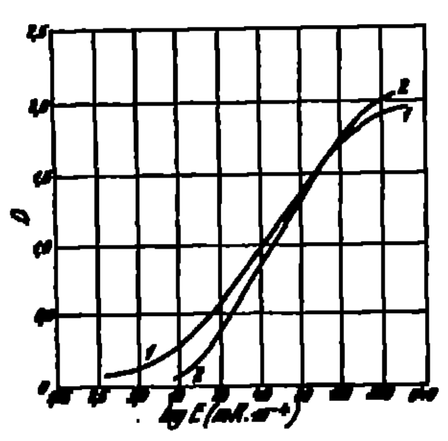


Abb. [illegible]. Abhängigkeit der Gradation einer Bichromatgelatineschicht (auf Glas) von der Konzentration der $K_2Cr_2O_7$-Lösung. (Die $K_2Cr_2O_7$-Konzentration für Kurve 1 und 2 verhält sich wie 2 : 1.)

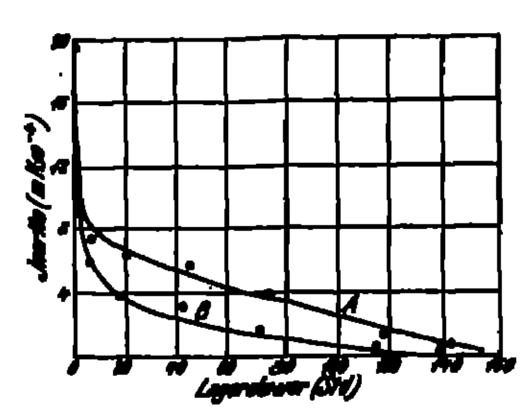


Abb. [illegible]. Abhängigkeit der Inertia von der Lagerdauer bei Bichromatschichten.
Kurve A: Lagerdauer zwischen Sensibilisierung und Belichtung.
Kurve B: Lagerdauer zwischen Belichtung und Entwicklung.

Die experimentell gefundenen Beziehungen zwischen Entwicklungsbedingungen und Inertia sind in Abb. 287 wiedergegeben.

Die Kurven der Abb. 287 werden durch Gleichungen der Form

$$i = i_{max}(1 - e^{-Kt}),$$

worin i_{max} den maximalen Inertiawert für die Entwicklungsdauer $t = \infty$ und K eine Konstante bedeutet, gut wiedergegeben.

Zusammengehörige Werte von i_{max}, T (Temperatur) und K enthält Tabelle 232.

Tabelle 232 (vgl. Text).

T °C	K	i_{max}
60	0,206	25,9
54,5	0,162	23,1
49,0	0,130	21,5
43,5	0,135	14,1
38,0	0,113	9,6

Die Werte von i_{max}, als Funktion von K aufgetragen, liegen auf einer Geraden, welche die T-Achse im Punkt $T = 25$° C schneidet, d. h. bei 25° findet keine Entwicklung mehr statt.

Die von Hardy und Perrin im Laufe dieser Untersuchungen gewählten Entwicklungsbedingungen von 4 Minuten bei 54,5° stellen einen Kompromiß dar zwischen niedriger Inertia, Sicherheit beim Entwickeln und kurzer Entwicklungszeit. Allerdings rufen kleine Schwankungen der Entwicklungsdauer große Schwankungen für den Inertiawert hervor, wie aus dem starken Anstieg der Kurve für 54,5° in Abb. 287 bei 5 Minuten zu ersehen ist.

Anfärbungsbedingungen. Wie vorauszusehen ist, wird die Badezeit des Gelatinereliefs zwecks Anfärbung so lange eine Rolle spielen, bis die Schicht, vor allem die dicken Stellen des Reliefs, mit der Farbstofflösung gesättigt sind. Der Einfluß der Badezeit bzw. Anfärbungszeit auf die Gradationskurven zeigt Abb. 288.

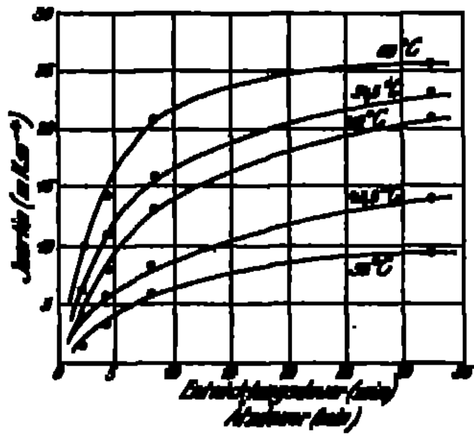


Abb. 287. Abhängigkeit der Inertiawerte von der Entwicklungsdauer bei verschiedenen Temperaturen.

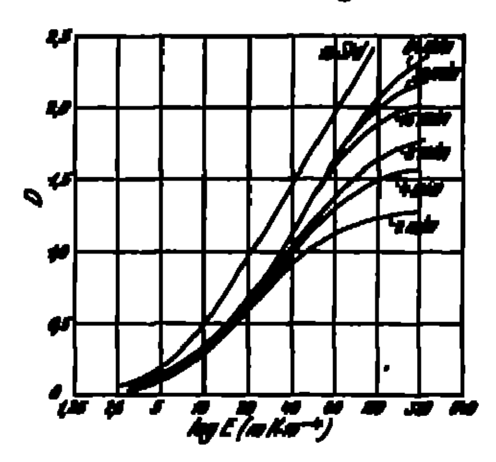


Abb. 288. Abhängigkeit der Gradation von Bichromatgelatineschichten von der Badezeit. (Badezeit in der [illegible])

Beeinflußt wird vornehmlich der γ-Wert, da b in Gleichung (7) (S. 447) variiert wird.

Der Einfluß eines Farbstoffes in der Schicht während der Belichtung (Dämpfungsfarbstoffe). Wird der Bichromatgelatineschicht vor der Belichtung ein Farbstoff zugesetzt, so schwächt dieser das eindringende Licht, so daß das Bichromat weniger absorbieren kann und die gerbende Wirkung des Lichtes verringert wird. Diese Wirkung tritt um so stärker ein, je tiefer das Licht in die Bichromatgelatineschicht eindringt, also je stärker die Belichtung der Schicht ist. Bei kleinen Belichtungen, die nur oberflächliche Gerbung herbeiführen, ist die Wirkung des „Dämpfungsfarbstoffes" zu vernachlässigen. Der Zusatz eines Dämpfungsfarbstoffes wird also den Schwellenwert nur wenig verändern, sehr dagegen den γ-Wert verringern, denn in Gleichung (7), S. 447 wächst der Wert für a. Auch D_{max} bleibt unverändert.

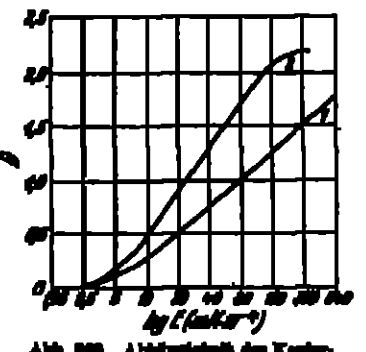


Abb. 289. Abhängigkeit des Kopierumfanges von der Dämpfungswirkung eines Farbstoffes in der Schicht während der Belichtung.
Kurve 1: Mit rotem Dämpfungsfarbstoff.
Kurve 2: Mit Silberhalogen als Dämpfungsfarbstoff.

Die Rolle des Dämpfungsfarbstoffes spielt bei den allgemeinen Versuchsbedingungen von Hardy und Perrin das Halogensilber in der Schicht.

In Abb. 289 sind zwei Kurven für die bei den vorliegenden Untersuchungen von Hardy und Perrin allgemein angewandten **halogensilberhaltigen** Schichten und für eine Schicht mit zugesetztem rotem Farbstoff enthalten.

Mit Hilfe eines solchen Dämpfungsfarbstoffes läßt sich also der Kopierumfang bzw. die Expositionsskala (vgl. S. 385) der Schichten auf einfache Weise regeln.

d) Die Prinzipien der technischen Ausführungsformen der Chromatverfahren.

Die folgende Besprechung der praktischen Ausführungsformen der Chromatverfahren kann sich im Rahmen dieses Buches nur auf das Prinzipielle erstrecken, und zwar dies hier um so mehr, als die Beherrschung der Technik der Chromatverfahren zum größten Teil allein durch Erfahrung und nur zu einem geringen Teil durch Vorschriften erlernt werden kann[1]. Als Gesamtschema für die Besprechung dient die auf S. 433 angegebene Einteilung nach Stenger; die einzelnen Verfahren innerhalb des Gesamtschemas werden zweckmäßig in folgenden drei Abschnitten behandelt:

1. Gang des Verfahrens.
2. Benötigte Materialien.
3. Eigenschaften des Verfahrens.

α) Gerbung durch direkte Lichtwirkung.

Verfahren ohne Farbstoff in der Schicht.

Anfärbung der ungegerbten Schichtteile.

130. Einstaubverfahren (Verwendung von Farbe in Staubform), Buntdruck I. Der Gang des Verfahrens: Die belichteten Bichromatgelatineschichten werden in Wasser aufgequollen. Auf die gequollene Schicht wird Farbe in Staubform aufgetragen und verrieben (Wattebausch, Pinsel). Diese haftet an den gequollenen, klebrigen Schichtflächen. Von den gegerbten, nicht gequollenen Flächen läßt sie sich durch Überwischen entfernen. Das eingefärbte Bild wird abgebraust und getrocknet.

Benötigte Materialien. Als Schichten kommen Doppelübertragpapiere des Pigmentdrucks und auch Bromöldruckpapiere (s. dort) zur Anwendung. Als Farben dienen harz- und wachshaltige Einstaubfarben, die unter Zusatz von Blütenstaub (Lycopodium) hergestellt sind. Die Entfernung der Farbe von den gegerbten Flächen geschieht mittels Watte und für die letzten Reste mit Knetgummi.

Eigenschaften des Verfahrens: Die dunklen Flächen der Kopierschicht entsprechen ungegerbten und also dunklen (ungefärbten) Flächen auf der Bichromatschicht. Es tritt also keine Bildumkehr ein. Daher muß ein Diapositiv zum Kopieren Verwendung finden.

131. Verfahren mit fetter Farbe (Negrographie). Gang des Verfahrens. Die belichteten Bichromatgelatineschichten werden mit warmem Wasser behandelt (entwickelt), so daß die ungegerbte Gelatine weggelöst wird. Bei der Einfärbung dieser so behandelten Schichten haftet fette Farbe nur auf den freigelegten Papierstellen. Von den gegerbten Schichtstellen läßt sich die fette Farbe leicht entfernen (Bürste oder Schwamm).

Benötigte Materialien: Es kommen Gummiarabikum-Bichromatschichten zur Verwendung. Als fette Farbe dient Lampenruß in Alkohol-Schellacklösung.

Eigenschaften des Verfahrens: Die dunklen Flächen der Kopierschicht entsprechen den freigelegten Stellen der Kopie, also eingefärbten Flächen auf der Kopie. Daher keine Bildumkehr. — Das Verfahren eignet sich besonders für Pausen von Zeichnungen, da es keine Halbtöne liefert.

---

[1] Betreffs Einzelheiten für die Technik der Chromatverfahren sei verwiesen auf Kosar (18, 21). — Kürzere und übersichtliche Beschreibungen sind zu finden in Vogel (64).

182. Einsaugverfahren (Farblösung). Pinatypie ([illegible]- und [illegible]-Verfahren). Gang des Verfahrens. Die belichteten Bichromatgelatine-Schichten werden in wäßrigen Farbstofflösungen gebadet. Dabei saugen die verschiedenen Bildflächen Farbstofflösung in umgekehrt proportionalem Verhältnis zu ihrer Gerbung auf. Die eingefärbten Schichten werden darauf in Kontakt mit einem feuchten, gelatinierten Papier (Übertragungspapier) gebracht, so daß der Farbstoff je nach der Zeit der gegenseitigen Berührung mehr oder weniger von der ersten Schicht in die Übertragungsschicht übergeht. Die Einfärbung der Chromatschicht kann wiederholt geschehen. Sie hat also die Funktion einer Druckplatte. — Bei dem [illegible]-Verfahren wird direkt das Negativ als Druckplatte verwendet. Die Gerbung der Schicht geschieht durch eine Pigmentierungslösung (ähnlich der beim Ozobromdruck verwandten, s. dort) im Maße des vorhandenen Negativsilbers.

Benötigte Materialien. Die Druckschicht wird auf Glasplatten hergestellt. Als Übertragungspapier dient das gebräuchliche Pigmentübertragungspapier (s. dort). — Die Farbstoffe werden von den Höchster Farbwerken I. G. Farbenindustrie hergestellt und in den Handel gebracht (Pinatypie-Farbstoffe)[1].

Eigenschaften des Verfahrens. Als kopierende Schicht muß ein Diapositiv Verwendung finden, da keine Bildumkehr auf der Kopie stattfindet. — Die Wiederholung der Einfärbung der Druckplatte ist unbeschränkt. Es können daher beliebig viele Drucke mit einer Druckplatte erzeugt werden. Durch Übereinanderdrucken verschieden eingefärbter Teildruckplatten lassen sich leicht mehrfarbige Kopien erzeugen. — Das Verfahren ist billig, die Kopien sind haltbar und sehr gut abgestuft.

Das [illegible]-Verfahren hat keine Bedeutung erlangt.

Anfärbung der gegerbten Schichtteile.

183. Verfahren mit trockener Farbe (SUMI-Druck). Gang des Verfahrens. Die Bichromatgelatineschichten sind mit Aufrauhungsmitteln (gepulvertem Bimsstein) versetzt. Nach der Belichtung wird durch Entwickeln der Schichten in warmem Wasser die ungegerbte Gelatine und mit ihr das aufrauhende Mittel weggelöst. An der Oberfläche der gehärteten Flächen bleibt das Aufrauhungsmittel zurück. Die Einfärbung der Schicht geschieht mittels Pastelstiften.

Das Verfahren hat keine größere Bedeutung erlangt.

184. Verfahren mit fetten Farben (Öldruck). Gang des Verfahrens. Die belichteten Bichromatschichten werden in Wasser aufgequollen und mit fetter Farbe eingefärbt. Die Farbannahme hängt ab von der Gerbung, und zwar sowohl von der durch die Gerbung hervorgerufenen Stumpfheit (im Gegensatz zur Glätte der ungegerbten Teile) und dem Wassergehalt (Quellungsgrad) der Schicht. Der Auftrag der Farbe geschieht mittels Pinsel durch Betupfen der Schicht. — Mehrfarbige Öldrucke lassen sich durch Einfärben der verschiedenen Bildteile mit verschiedenen Farben herstellen. — Die fertige Bildschicht kann mittels Pressens usw. auf trockenes oder feuchtes Papier übertragen werden, wobei sich die Farbschicht völlig von der gegerbten Schicht abhebt, die wiederholt eingefärbt werden kann (Ölumdruck).

Benötigte Materialien. Zur Herstellung der Bichromatgelatineschichten kommt käufliches Öldruckpapier oder Übertragungspapier für Pigmentdruck (s. dort), welches allein mit Ammoniumbichromatlösung sensibilisiert wird, zur Verwendung. Die Steilheit der Gradation ist der angewandten $(NH_4)_2Cr_2O_7$-

[1] Vgl. Pinatypie-Broschüre der Höchster Farbwerke. (I. G. Farben A.-G., Werk Höchst a. Main [I]).

Konzentration proportional. — Als Farben kommen Buch- und Kupferdruckfarben, mit Leinölfirnis verrieben, in Betracht (als Öldruckfarben käuflich).

Eigenschaften des Verfahrens. Das Öldruckverfahren läßt den Wünschen des Ausführenden weitgehenden Spielraum (vgl. den Farbenauftrag). Die durch **Ölumdruck** erhaltenen Bilder sind jedoch seitenverkehrt.

125. Ozotypie (Anwendung einer Pigmentschicht). **Gang des Verfahrens.** Die belichtete Bichromatgelatineschicht wird aufgequollen und auf eine feuchte Pigmentschicht (Gelatineschicht + wasserunlöslicher Farbstoff), welche mit einer Pigmentierungsschicht (Hydrochinonlösung, $CuSO_4$-Lösung oder $FeSO_4$-Lösung) vollgesogen ist, aufgequetscht. Die Gerbung der Bichromatschicht überträgt sich auf die Pigmentschicht. Nach genügender Einwirkung (3—5 Minuten) wird die Papierunterlage der Pigmentschicht abgezogen und das Bild in warmem Wasser (45° C) entwickelt.

Benötigte Materialien. Als Chromatpapier wird ein mit Stärkelösung überzogenes, gut geleimtes Papier, welches mit Bichromat sensibilisiert ist, verwandt. — Als Pigmentpapier kommt das übliche käufliche Pigmentpapier (s. Pigmentverfahren) zur Anwendung.

Eigenschaften des Verfahrens. Die Ozotypie gibt von **Negativen** seitenrichtige Bilder. Die Verbreitung des Verfahrens ist sehr beschränkt.

Verfahren mit Farbstoff in der Schicht während der Belichtung (Pigmentverfahren).

Hierher gehören die **Pigmentverfahren.** Das Prinzip der Pigmentverfahren besteht in folgendem: Eine Kolloid- (Gummiarabikum-, Gelatine-, Leim-) Schicht (**Pigmentschicht**), die einen wasserunlöslichen Farbstoff enthält, wird mit Bichromat sensibilisiert und unter einem Negativ belichtet. Die Kopien werden in warmem Wasser entwickelt, wobei die Schicht entsprechend ihrer Härtung bildmäßig aufgestellt wird: Die gegerbten Flächen bleiben dunkel, die ungegerbten Flächen werden (infolge Weglösen der Schicht) aufgehellt. Die Entwicklung der Bichromatschichten kann jedoch nur dann auf ihrer ursprünglichen Unterlage ausgeführt werden, wenn die Schichten bis auf den Papieruntergrund durchgegerbt sind. Nur in diesem Falle tritt, wie leicht vorstellbar ist, kein Abschwimmen der Schicht bzw. der Halbtöne ein. Denn ist die Schicht nur oberflächlich (wie besonders bei den Halbtönen) gehärtet, so wird bei der Entwicklung die auf dem Papieruntergrund haftende Schicht weggelöst, so daß die Oberflächenschichten von der Unterlage losgelöst werden und abschwimmen. Nur sehr dünne, besonders geeignete Bichromat-Kolloidschichten werden völlig durchgegerbt (**Gummidruck**).

Bei Verwendung dicker Schichten muß die Bichromat-Kolloidschicht auf eine andere Unterlage übertragen werden, so daß jetzt die **gegerbte** Schicht auf der Unterlage haftet und die Entwicklung der Schicht ohne Gefahr des Abschwimmens der Halbtöne von der Unterlage vorgenommen werden kann (**Pigmentdruck**).

Die Schwierigkeit bezüglich des Abschwimmens der Schicht kann schließlich noch auf andere Weise dadurch überwunden werden, daß die Bichromatkolloidschicht nicht von der Schichtseite, sondern durch die Unterlage der Schicht hindurch belichtet wird. In diesem Falle liegt (auch bei nicht völliger Gerbung durch die ganze Schichtdicke hindurch) die gegerbte Schicht auf der Unterlage auf, so daß ein Abschwimmen der Schicht bei der Entwicklung nicht eintreten kann (**Leimdruck**).

Die drei Pigmentverfahren:

1. der Gummidruck,

2. der eigentliche **Pigmentdruck** (auch Kohledruck genannt),
3. der Leimdruck,

unterscheiden sich also nicht im Prinzip, sondern nur in der Weise, wie sie das Ablösen der Halbtöne von der Unterlage bei der Entwicklung verhüten.

Um den Kopiergrad, den man bei den Pigmentverfahren nicht verfolgen kann, beurteilen zu können, bedient man sich im allgemeinen bei den Pigmentverfahren des Vogelschen **Papierskalenphotometers** (vgl. Vogel-König [3, 224]). Es besteht aus einer Treppe aus übereinandergelegten Papierstreifen und ergibt eine exponentielle Lichtabstufung $\left(\frac{1}{n}, \frac{1}{n^2}, \frac{1}{n^3} \ldots\right)$. Jede Stufe trägt eine schwarze Zahl. Man eicht das Photometer empirisch und verwendet als Photometerpapier (geleimtes) Schreibpapier, welches in gleicher Bichromatlösung, mit der das Pigmentpapier sensibilisiert wird, gebadet ist. Die Kopiergrade erscheinen als weiße Zahlen auf gelbbraunem Grunde.

136. Der Gummidruck. **Gang des Verfahrens.** Ein Gemisch aus Gummiarabikum, Bichromat, Farbstoff und Wasser wird in dünner Schicht auf eine geeignete Papierunterlage aufgetragen und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet. Durch nachfolgendes teilweises Weglösen der weniger gehärteten Schichtflächen entsteht die seitenrichtige, positive Kopie. — Die Belichtung der Schicht muß so stark sein, daß die ganze Schicht bis auf den Papieruntergrund bis zu einem bestimmten Grade (einem Minimum für die geringen Dichten) gegerbt ist, da sonst die Halbtöne abschwimmen (vgl. den vorstehenden allgemeinen Abschnitt über die Pigmentverfahren).

Benötigte Materialien. Das beim Gummidruck verwandte Papier kann vom Verbraucher selbst hergestellt werden, oder es kann im Handel befindliches Papier benutzt werden (Höchheimer Gummidruckpapier, Büchler-Kohlepapier; dieses enthält bereits den Farbstoff und ist zum Gebrauch nur noch zu sensibilisieren). Das Papier muß aus festem Papierfilz bestehen und eine besondere Leimung (Schicht aus gehärteter Gelatine) tragen. Die Leimung verhindert das „Einsinken" des Bildes in den Papierfilz, ähnlich wie die Barytschicht bei den Entwicklungs- und Auskopierpapieren. — Als Farben kommen für schwarze Bilder Lampenruß oder geschlemmter Graphit, für farbige Bildtöne in Wasser unlösliche Farben, wie gebrannte Siena, Ocker, Englischrot, Preußischblau, Indigo, Ultramarin usw., zur Anwendung (**Günther Wagner**, Hannover).

Eigenschaften des Verfahrens. Der Gummidruck erfordert viel Erfahrung. Er kann Bilder von großer künstlerischer Wirkung mit guten Halbtönen ergeben.

137. Der eigentliche Pigmentdruck. **Gang des Verfahrens.** Die Pigmentschichten bestehen aus normaldicken (wie bei den Chromatverfahren üblich, im Gegensatz zum Gummidruck) Gelatinefarbstoffschichten. Nach ihrer Sensibilisierung mit Bichromat werden sie unter einem Negativ belichtet. Da die Schichten wegen ihrer Dicke normalerweise nicht bis auf die Papierunterlage durchgegerbt werden, müssen die belichteten Schichten zwecks Entwicklung bzw. Erhaltung der Halbtöne beim Entwickeln im warmen Wasser auf eine andere Unterlage übertragen werden (vgl. den vorstehenden allgemeinen Abschnitt über die Pigmentverfahren). Zur Ausführung der Übertragung wird das Bichromatpapier auf ein mit Gelatine überzogenes **Übertragungspapier** in kaltem Wasser aufgequetscht. Es folgt die Entwicklung in warmem Wasser. Hierbei löst sich die Unterlage der Bichromatschicht ab. Auf dem Übertragungspapier befindet sich ein **seitenverkehrtes Positiv**. Das seitenverkehrte Positiv wird durch nochmaliges Übertragen in ähnlicher Weise wie bei der ersten Übertragung in ein **seitenrichtiges Positiv** umgewandelt. — Bedingung für die Möglichkeit der Übertragungen ist,

daß das erste Übertragungspapier die Bichromatschicht fester hält als die Bichromatschichtunterlage, und daß weiter das zweite Übertragungspapier die Bichromatschicht fester hält als das erste Übertragungspapier. Die verschiedene Klebkraft der einzelnen Übertragungsschichten wird durch verschiedene Härtung der Gelatineschichten erzeugt: Je schwächer die Härtung der Gelatine, desto stärker die Klebkraft.

Benötigte Materialien. Als Pigmentschichten werden heute im allgemeinen nur noch **käufliche Papiere** verwandt. Sensibilisiert wird in einem 4proz. Bichromatbad. Das sensibilisierte, getrocknete Papier hat eine Haltbarkeit von ca. drei Tagen. Durch Zusätze (Natriumcitrat, Ammonoxalat) und durch Anwendung von K_2CrO_4 in den Sensibilisierungsbädern lassen sich Schichten mit besserer Haltbarkeit herstellen (Eder, Namias). — Die Papiere für die einfache Übertragung (**Pigmentübertragungspapier**) sind leicht durch Präparation von Zeichenpapier mit einer 4 bis 5proz. Gelatinelösung, enthaltend 0,2% Chromalaun, herzustellen. Die **Doppelübertragpapiere** tragen eine Schicht aus 10proz. Gelatinelösung, die 0,15% Chromalaun enthält. Die käuflichen Doppelübertragpapiere enthalten meist Baryt zur Mattierung der Schicht. Als Pigmentfarben kommen die bereits beim Gummidruck erwähnten Farben in Betracht.

Eigenschaften des Verfahrens. Die Pigmentdrucke zeichnen sich durch hervorragende Abstufung aus, die durch eine geradlinig ansteigende Gradationskurve bedingt wird (vgl. S. 448). Im Gegensatz zu vielen anderen Chromverfahren ist der Pigmentdruck ein weitgehend zwangläufiges Verfahren, gestattet also dem Ausführenden nur wenig Einfluß auf das entstehende Bild auszuüben. — Der Pigmentdruck ist auch für die Reproduktionstechnik von Bedeutung. Wird eine Pigmentkopie von einem seitenverkehrten Diapositiv auf eine Metall-(Kupfer-, Zink- usw.) Platte übertragen und diese mit einer metallätzenden Flüssigkeit behandelt, so entsteht auf der Metallplatte ein aufgeätztes Metallbild. Die Halbtöne entstehen erstens durch die verschiedene Durchlässigkeit der verschieden dicken Pigmentschichtflächen und zweitens durch abtönbare Ätzkraft des Metalllösungsmittels. Es entstehen also auf der Metallfläche verschieden tiefe, bildmäßige Vertiefungen. Die tiefgeätzte Metallfläche liefert mit fetter Farbe eingerieben ein seitenrichtiges positives Bild, indem die Farbe, welche die Vertiefungen ausfüllt, auf Papier übertragen wird. Die so enthaltenen Bilder werden mit „Photogravüren" oder „**Heliogravüren**" bezeichnet (vgl. Kapitel IV „Reproduktionstechnik" S. 484).

183. Der Leimdruck. **Gang des Verfahrens.** Der Leimdruck vermeidet die Gefahr des Wegschwimmens der Halbtöne bei der Entwicklung der Pigmentschicht (vgl. den vorstehenden allgemeinen Abschnitt für die Pigmentverfahren) dadurch, daß die Belichtung der Schicht durch den **Schichtträger** hindurch vorgenommen wird. Auf diese Weise werden in jedem Fall, auch bei den schwachen Belichtungen (Halbtönen), die **gegerbten** Schichtflächen auf die Papierunterlage gelagert.

Dünnes, **möglichst gleichmäßiges** Papier wird mit einer Leimpigmentschicht, welche bereits Ammoniumbichromat enthält, überzogen und nach dem Trocknen mit Hilfe von Fetten von der Rückseite aus durchscheinend gemacht. Nach dem Belichten unter einem Negativ wird in warmem Wasser entwickelt, das noch vorhandene Bichromat ausgewässert und getrocknet.

Benötigte Materialien. Als Leim wird Tischlerleim, zum Einfetten der Papiere wird Vaseline oder Paraffinöl, als Farben werden die üblichen Pigmentfarben (s. Gummidruck) verwandt. Der Auftrag der Pigmentlösung auf das Papier geschieht mittels eines Pinsels, der Auftrag des Fettes mittels eines Watte-

bauschen. Das im Papier zum Schluß verbleibende Fett kann mit Benzin entfernt werden.

Eigenschaften des Verfahrens. Der Leimdruck liefert stets Bilder mit sehr dunklen Lichtern, da die Papierfaser immer etwas Farbstoff festhält. Die Bilder erhalten dadurch ein düsteres Aussehen. Weiterhin sind die Kopien etwas unscharf infolge der Diffusionswirkung der Papierschicht, durch welche belichtet wird. Vom normalen Negativ entstehen seitenverkehrte Positive.

β) Gerbung durch indirekte Lichtwirkung.

Es wird zunächst ein normales Positiv auf Bromsilberpapier hergestellt. Durch Einwirkung von Ferricyankalium und Kaliumbromid auf das Silber entsteht Kaliumferrocyanid und Bromsilber. Kaliumferrocyanid reduziert bzw. gerbt Chromatgelatine, so daß die Chromatgelatineschicht bildmäßig aufgestellt wird. Das Halogensilber wird durch Ausfixieren entfernt. — Es werden im allgemeinen die Ausführungsformen der Verfahren mit **direkter** Lichtwirkung auf die Verfahren mit indirekter Lichtwirkung übertragen. — Die indirekten Verfahren haben den direkten gegenüber den Vorzug, unabhängig von starken Lichtquellen, d. h. vom Tageslicht, zu sein.

Verfahren ohne Farbstoff in der Schicht während der Belichtung.

Anfärbung der ungegerbten Schichtflächen.

139. Einstaubverfahren (Buchdruck II). Gang des Verfahrens. Unter einem Diapositiv wird eine Kopie auf Bromsilberpapier hergestellt und darauf das Bild mit Bichromat-Ferricyanid-Kaliumbromid-Bleichlösung ausgebleicht. Die silberhaltigen Stellen werden entsprechend der Silbermenge bildmäßig gegerbt. Die Flächen der gegerbten Schicht nehmen umgekehrt proportional ihrer Gerbung Farbpulver an (vgl. auch Einstaubverfahren bei direkter Lichtwirkung).

Das Verfahren hat keine sehr große Verbreitung gefunden.

140. Einsaugverfahren (Kodak DRP. 279 809 vom 18. September 1915). Verfahren, ähnlich dem Einsaugverfahren bei direkter Lichtwirkung (Pinatypie; vgl. Nr. 132, S. 453), in Verbindung mit der indirekten Lichtwirkung. Dient zur Herstellung von Dreifarbenkopien, indem drei verschieden eingefärbte Teilnegative übereinandergedruckt werden.

Anfärbung der gegerbten Schichtflächen.

141. Anwendung fetter Farben (Bromöldruck). Gang des Verfahrens. a) *Herstellung des Bromsilberbildes.* Unter einem Negativ wird auf Bromsilberpapier ein positives Silberbild hergestellt. Dabei dürfen nur solche Entwickler Verwendung finden, welche die Schicht nicht gerben. Die gebräuchlichen Entwickler sind fast alle zu verwenden. b) *Ausbleichen des Silberbildes und Gerbung der Schicht.* Die eingeweichte Kopie wird mit einem Bleichgerbungsbad (gewöhnlich nur „Bleichbad" genannt) behandelt. Dieses enthält ein Oxydationsmittel und eine Halogenverbindung. Das Oxydationsmittel führt im Verein mit der Halogenverbindung das Silber in Halogensilber über, wobei es selbst reduziert wird. Das Reduktionsprodukt schließlich reduziert entsprechend seiner Konzentration, die wiederum von der Silbermenge abhängt, das Bichromat, wodurch die Härtung der Gelatine herbeigeführt wird. Im einfachsten Fall besteht die Ausbleichgerbungslösung aus $K_2Cr_2O_7$ [oder $(NH_4)_2Cr_2O_7$, CrO_3], $K_3[Fe(CN)_6]$ und KBr. Doch sind an Stelle von $K_3[Fe(CN)_6]$ auch andere Metallsalze, insbesondere $CuSO_4$ in Gebrauch[1]. — c) *Einfärbung der Schicht.* Die **gegerbten** (belichteten)

[1] Eine Zusammenstellung einer großen Zahl von angegebenen Bleichlösungen ist in VOGEL (44, 224) zu finden.

Schichtteile werden eingefärbt! Das Einfärben der Schicht gleicht sowohl im Prinzip wie auch in der Ausführung völlig dem Einfärben der Öldruckschichten (daher „Bromöldruck", s. dort S. 458). Die Einfärbung hängt von der richtigen Quellung bzw. Ausbildung des Gelatinereliefs ab. Die Quellung der Schicht kann gefördert werden durch Alkalibäder; sie kann verringert werden durch Formalinbäder oder Eintrocknen der zu stark gequollenen Schicht. — Die Kopie ist mit dem Einfärben fertiggestellt. Es kann jedoch die Farbschicht zwecks Herstellung mehrerer Kopien von einer Chromatschicht mittels d) *Umdruck* auf eine andere Papierunterlage übertragen werden wie bei dem Ölumdruck (s. dort). Es lassen sich bis zu 30 Umdrucke von einer Chromatschicht erzeugen, wobei natürlich jedesmal das Druckklischee neu eingefärbt werden muß. — Mit Hilfe des Umdrucks sind leicht mehrfarbige (Dreifarben-) Kopien herzustellen (vgl. Öldruck).

Benötigte Materialien. Geeignete Bromsilberpapiere sind unter der Bezeichnung „Bromöldruckpapiere" im Handel erhältlich. Sie tragen eine wenig gehärtete und deshalb sehr quellfähige Halogensilbergelatineschicht. — Geeignete Farben (gebrannte Umbra, gebrannte Siena, Chromgrün, Zinnober) sind ebenfalls im Handel. — Für den Umdruck werden feste, schwach geleimte, zum Teil auch barytierte Papiere (s. S. 396) verwandt. Bei Anwendung des Umdrucks werden auch andere Farben (weiche, leicht abhebbare Farben, käuflich) als beim normalen Bromöldruck verwendet. Die Ausführung des Umdrucks kann durch manuellen Druck (Walze) oder auch mittels Druckpressen geschehen.

Eigenschaften des Bromöldruckverfahrens. Der Bromöldruck liefert von einem Negativ ein **seitenrichtiges** Positiv; der Bromölumdruck ein **seitenverkehrtes** Positiv. — Die Vorteile des Bromöldrucks sind: 1. Vergrößerte Kopie ohne vergrößertes Negativ. 2. Durch Umdruck ist die Herstellung einer größeren Auflage von Bildern leicht möglich. 3. Jedes (käufliche) Silberbild läßt sich in einen Bromöldruck verwandeln. 4. Weitgehende persönliche Beeinflussung der Ausführung des Bildes (künstlerische Bildwirkung). 5. Herstellung mehrfarbiger Bilder (mittels Umdruck). 6. Große Haltbarkeit der Bilder. 7. Ausgezeichnete Halbtöne bzw. Abstufung der Bilder, besonders bei Umdrucken.

143. Der Ozobrom- und der Carbrodruck (Anwendung einer Pigmentschicht). **Gang des Verfahrens.** Von dem Negativ wird eine Bromsilberkopie angefertigt und diese auf eine in Bichromat-Ferricyankalium-Kaliumbromid-Lösung (Pigmentierungs- bzw. Ozobromlösung) gequollene Pigmentschicht aufgequetscht. Das Silber der Bromsilberkopie setzt sich mit der Lösung der Pigmentschicht zu AgBr um, wobei die Pigmentschicht bildmäßig gegerbt wird (20—30 Minuten Reaktionsdauer). Soll nur ein Pigmentbild unter Verlust des Silberbildes hergestellt werden, so werden die aufeinandergequetschten Papiere mit warmem Wasser behandelt, wodurch die Pigmentschicht „entwickelt" wird; d. h. die ungegerbten Teile der Pigmentschicht lösen sich auf und die Unterlage der Pigmentschicht kann abgezogen werden. Die gehärteten Pigmentschichten bedecken die vorher silberhaltigen Schichtteile des Bromsilberbildes, so daß dieses für weitere Druckzwecke unbrauchbar ist. Infolgedessen ist bei Herstellung **mehrerer Kopien** von einer Bromsilberkopie ein anderer Weg einzuschlagen: Die aufeinandergequetschten Papiere werden getrennt. Die Pigmentschicht wird, analog wie beim Pigmentverfahren, auf eine andere Unterlage übertragen (da die ungehärteten Teile der Pigmentschicht auf der Unterlage liegen, vgl. Pigmentverfahren S. 454) und jetzt erst in warmem Wasser entwickelt. Das ausgebleichte Bromsilberbild kann neu geschwärzt werden (in gewöhnlichem Entwickler) und wiederholt (6—12mal) zur Gerbung der Pigmentschichten dienen. — Der Car-

brodruck ist ein Ozobromdruck nach einer eng umgrenzten Vorschrift, wodurch Fehlschläge möglichst ausgeschaltet werden sollten.

Benötigte Materialien. Die Silberbilder müssen gehärtet sein. — Als Pigmentpapiere werden die normalen, beim Pigmentverfahren gebräuchlichen käuflichen Papiere verwandt. — Als Übertragungspapiere werden die Einfachübertragungspapiere des Pigmentverfahrens verarbeitet (s. Pigmentverfahren, S. 456).

Eigenschaften des Verfahrens. Der Ozobromdruck ohne Umdruck liefert vom Silberbild seitenrichtige Positive, der Ozobromdruck mit Umdruck liefert seitenverkehrte Positive. — Gegenüber den Ozotypbildern sind die Ozobrombilder halbtonreicher. Sie sind kräftiger als Pigmentbilder. — Der Ozobromdruck läßt sich gut zur Herstellung mehrfarbiger Bilder verwenden.

D. Kopierverfahren mit Eisensalzen (Platindruck und Lichtpausverfahren).

a) Grundtatsachen. Die Photochemie der Eisensalze und ihre Anwendung auf die Photographie.

Organische Ferrisalze gehen unter Einwirkung des Lichtes in Ferrosalze über. Die Ferrisalze der Mineralsäuren sind nur sehr wenig lichtempfindlich. Eine praktische Ausnutzung der Lichtempfindlichkeit für photographische Verfahren kommt daher nur bei organischen Ferrisalzen bzw. bei Gemischen von mineralsauren Ferrisalzen und organischer Säure in Frage.

In der photographischen Praxis finden vornehmlich die Eisensalze der Oxalsäure, der Zitronensäure und der Weinsäure Verwendung. Die Reaktionen, welche sich bei der photochemischen Zersetzung dieser Eisensalze abspielen, sind im allgemeinen sehr kompliziert. Einfach scheint allein die Zersetzung des Ferrioxalats (s. Eder [2, 3]) in wäßriger Lösung zu erfolgen:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,FeC_2O_4 + 2\,CO_2.$$

Neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand Eder kein anderes Zersetzungsprodukt, wie etwa Ameisensäure oder Kohlenoxyd. Eder fand weiter bei dieser Reaktion eine Abhängigkeit von der Konzentration des Ferrioxalats und von der Temperatur der Ferrioxalatlösung.

Die photochemische Zersetzung von Ferrichlorid und Oxalsäure in wäßriger Lösung ist eine sehr komplizierte Reaktion, wie eine neuere Arbeit von Kornfeld (1) und Mencke ergab. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht ist bei genügend kleinen Reaktionszeiten proportional der Wurzel aus der absorbierten Lichtmenge. Dieser Befund deutet auf eine Reaktionskette, die der primären durch Absorption eines Quants erzeugten photochemischen Reaktion folgt. Die Messung der Zahl der je Quant gebildeten Ferroionen bestätigte diese Vermutung. Je nach der absorbierten Lichtintensität wurde eine Quantenausbeute von 14 bis 600 gefunden.

Überraschenderweise ist die Reaktion in weiten Grenzen weder von der Konzentration des $FeCl_3$ noch von der Konzentration der $(COOH)_2$ abhängig.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, über größere Zeiträume verfolgt, variabel. Sie nähert sich asymptotisch dem Grenzwert 0, was nicht etwa — wie ja aus der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer hervorgeht — durch die Verringerung der Konzentration des $FeCl_3$ verursacht wird. Die Reaktion hört vielmehr auf, nachdem eine bestimmte Menge $FeCl_3$ umgesetzt ist. Es existiert also ein Maximal-

umsatz, und zwar ist dieser abhängig von der absorbierten Intensität: Der maximale Umsatz ist proportional der Wurzel aus der absorbierten Intensität.

Als Ursache der Reaktionshemmung wurde das Ferroion gefunden: Ein genügend großer Zusatz von Ferroionen zu dem System verhindert jede Reaktion. Die Größe der Hemmung erwies sich als proportional der Ferroionenkonzentration. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion läßt sich infolgedessen darstellen durch:

$$\frac{d\,s}{d\,t} = K_1 \sqrt{J} - K_2 s\,,$$

wobei s die Konzentration der Ferroionen, J die absorbierte Lichtintensität, K_1 und K_2 die Reaktionskonstanten sind.

Hieraus ergibt sich für die nach der Zeit t gebildete Ferroionenkonzentration:

$$s = \frac{K_1}{K_2} \sqrt{J}\,(1 - e^{-K_2 t})\,.$$

Diese Gleichung konnte durch die Messungen gut verifiziert werden. — Eine Deutung für den Reaktionsmechanismus konnte bisher nicht gegeben werden.

Eine Lösung von Ferrichlorid, Oxalsäure und Gelatine bildet z. B. die lichtempfindliche Schicht eines Kallitypiepapieres (vgl. oben S. 459).

Bei der Belichtung von Zitronensäure und Ferrisalzen bzw. von Ferrizitrat konnten folgende Spaltprodukte nachgewiesen werden:

Zitronensäure + Ferrisalz → Aceton + CO_2 (s. Benrath [1])
Zitronensäure + Eisenalaun → Aceton + CO_2 + Formaldehyd.

Die Photolyse von Weinsäure + Ferrisalzen ergab:

Weinsäure + Eisenalaun → Glyoxalkarbonsäure + Glyoxalsäure.

Diese wiederum reagieren unter Bildung von:

Glyoxalkarbonsäure + Glyoxalsäure → Glyoxal + CO_2 + Formaldehyd
Weinsäure + Ferrinitrat → CO_2 + Oxalsäure (s. Benrath [1]).

Aus der Art und Zahl dieser Spaltprodukte, wie auch aus dem direkten Befund von Kornfeld (1) und Mecke ergibt sich, daß die primären Lichtreaktionen bei der Photolyse der organischen Eisensalze eine große Zahl von Folgereaktionen haben. Die photochemische Ausbeute, d. h. die Zahl der umgesetzten Ferrisalzmoleküle je absorbiertes Lichtquant, ist somit in den meisten Fällen abhängig von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe, der Temperatur des Systems, von der Lichtintensität und anderem mehr, und zwar in völlig unübersehbarer Weise. Eine Empfindlichkeitsangabe für dieses oder jenes System hat also nur rein relativen Wert.

In dieser Weise hat auch eine von Eder aufgestellte Tabelle nur rein relativen Wert, und zwar erstens in bezug auf den Vergleichswert und zweitens in bezug auf die einzelnen zu vergleichenden Werte, die wiederum alle nur allein für die angegebenen Bedingungen gelten. Eder verglich die Lichtempfindlichkeiten verschiedener Systeme mit Eisensalzen, die eine gleiche Eisenkonzentration von 0,75% enthielten (alle übrigen Substanzen wurden in äquimolekularen Mengen [relativ zu 0,75% $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$] verwendet), indem er die Zeiten bis zu gleicher Ferrosalzbildung maß. Bezogen wurde auf ein Gemisch von $FeCl_3$ und Oxalsäure = 100. Es ergaben sich folgende Zahlen (s. Eder [2/5]), die in manchen Fällen vielleicht einen Anhalt geben können:

$FeCl_3$ + Oxalsäure	100	Ammon + Ferritartrat	80
Ferrioxalat	89	Ammon + Ferrizitrat	15
Ammon + Ferrioxalat	80	Eisenchlorid + Zitronensäure	19
Kalium + Ferrioxalat	78	Eisenchlorid + Weinsäure	25
Ferritartrat	80		

Für das Platinverfahren (s. unten) ist noch die Tatsache wichtig, daß die reduzierende Wirkung des Ferrooxalates durch Zusatz von Alkalioxalat, infolge Bildung eines Doppelsalzes (z. B. $K_2Fe(C_2O_4)_2$), wesentlich erhöht wird.

Das vorstehend beschriebene photochemische Verhalten der organischen Eisensalze kann folgendermaßen für **photographische Verfahren** verwendet werden:

1. Bei Belichtung eines Papieres, welches mit einer Schicht von Ferrisalz überzogen ist, unter einem Negativ wird die Papierfläche bildmäßig aufgeteilt, indem sich auf den belichteten Flächen Ferrosalz im Maße der Belichtung bildet. Das Ferrosalz kann Platinchlorid reduzieren, so daß sich in den belichteten Schichtteilen bei Zuführung von Platinsalz Platin abscheidet: Es entsteht ein Positiv. Die Fixierung erfolgt leicht durch Wässern des Bildes. Dieses Verfahren heißt **Platindruck oder Platinotypie**.

Die Vorgänge beim Platindruck lassen sich also im Prinzip folgendermaßen formulieren:

$$1.\ Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,FeC_2O_4 + 2\,CO_2.$$

$$2.\ 6\,FeC_2O_4 + 3\,K_2PtCl_4 = \underset{\text{[illegible]}}{\underline{3\,Pt}} + 2\,Fe_2(C_2O_4) + 2\,FeCl_3 + 6\,KCl.$$

Die Reduktion des Platinsalzes allein durch das Ferrosalz — es liegt Ferrooxalat vor — würde zu langsam bzw. zu schwach sein. Daher wird die reduzierende Kraft des Ferrooxalates durch Zusatz von Alkalioxalat (s. oben) erhöht.

Durch den Alkalioxalatzusatz wird also das Bild schnell hervorgerufen bzw. entwickelt.

Je nachdem nun allein das Ferrioxalat oder Ferrioxalat + Platinsalz, oder Ferrioxalat + Platinsalz + Alkalioxalat in der Papierschicht vorhanden sind, wird unterschieden zwischen dem:

a) Platinverfahren mit nachträglicher Platinzufuhr und Entwicklung;

b) Platinverfahren mit nachträglicher Entwicklung;

c) Platinauskopierverfahren.

Im ersten Fall ist nach der Belichtung des Papieres ein Platinsalz-Alkalioxalatbad, im zweiten Falle nur ein Alkalioxalatbad und im dritten Falle keine Nachbehandlung zwecks Bildhervorrufung notwendig.

2. Auf eine zweite Art läßt sich der Übergang der Ferrisalze in die Ferrosalze für die photographischen Kopierverfahren ausnutzen, indem man gefärbte Eisenverbindungen herstellt. Wie bekannt, ergeben:

Ferrosalze mit Kaliumferricyanid → Turnbullblau, $\overset{III}{Fe}_4(\overset{II}{Fe}[CN]_6)_3$,
Ferrisalze mit Kaliumferricyanid → keinen gefärbten Niederschlag,
Ferrosalze mit Kaliumferrocyanid → zunächst weißen, dann sich blau färbenden Niederschlag,

Ferrisalze mit Kaliumferrocyanid → Berlinerblau, $\overset{II}{Fe}_3(\overset{III}{Fe}[CN]_6)_2$,
Ferrosalze mit Gerbsäure oder Gallussäure → keine gefärbte Verbindung,
Ferrisalze mit Gerbsäure oder Gallussäure → blauschwarze Verbindung (Tinte).

Bei den wichtigsten photographischen Eisensalzkopierverfahren wird:

a) **photochemisch gebildetes Ferrosalz unter Nichtanfärbung von unverändertem Ferrisalz mit Kaliumferricyanid in Turnbullsblau umgewandelt** (Negativpausverfahren);

b) **unverändertes Ferrisalz mit Kaliumferrocyanid in Berlinerblau oder mit Gallussäure in Tinte unter Nichtanfärbung des photochemisch gebildeten Ferrosalzes** (Positivpausverfahren) umgewandelt.

Die Umsetzungen der Salze vollziehen sich im allgemeinen in einem wäßrigen Entwicklungsbad.

Im ersten Fall wird eine lichtdurchlässige Fläche der kopierenden Schicht durch eine dunkle (angefärbte) Fläche auf der Kopie, im zweiten Fall durch eine helle (nicht angefärbte) Fläche auf der Kopie wiedergegeben. Entsprechend der sonst photographisch allgemein gebräuchlichen Ausdrucksweise gibt also das erste Verfahren von einem Negativ positive, das zweite negative Bilder.

Da jedoch diese Eisenverfahren im allgemeinen infolge mangelhafter Halbtonwiedergabe ausschließlich zum Kopieren von Strichzeichnungen, also von positiven Vorlagen, Verwendung finden, so ist es allgemein üblich geworden, die erstgenannten Verfahren als „negative“ Lichtpausverfahren, die zweiten als „positive“ Lichtpausverfahren zu bezeichnen. — Die Verfahren, bei denen Ferrozyanid zur Anwendung kommt, fallen unter die Sammelbezeichnung: Zyanotypie.

Auch bei den Lichtpausverfahren unterscheidet man, ähnlich wie bei dem Platindruckverfahren, Verfahren mit lichtempfindlicher Substanz in der Bildschicht und mit nachfolgendem Hervorruferbad und Verfahren mit lichtempfindlicher und hervorrufender Substanz zusammen in der Schicht. Im allgemeinen werden heute nur noch Papiere verwandt, deren Schichten die beiden Substanzen zusammen enthalten. Diese werden in großem Umfange fabrikatorisch hergestellt.

Beobachtungsmaterial über sensitometrische (Schwärzungskurven) und andere grundlegende Eigenschaften der Eisensalzverfahren vom wissenschaftlich-theoretischen Standpunkt aus liegen bisher nicht vor, so daß nur noch die Grundzüge der Ausführungsarten der Eisensalzkopierverfahren kurz zu besprechen sind.

Genaue Vorschriften für die praktische Ausführung der Platin- und Lichtpausverfahren sind in der an entsprechender Stelle angegebenen Spezialliteratur oder in EDER (*18a*) nachzuschlagen.

b) Die Grundzüge der technischen Ausführungsarten der Kopierverfahren mit Eisensalzen[1].

143. Der Platindruck. Allgemeines. Als Platinsalz wird beim Platindruck stets das Platinochlorid verwandt, da dieses je Mol weniger Ferrosalz zur Reduktion erfordert als Platinichlorid und somit kräftigere Bilder liefert. Zusatz geringer Mengen von Platinichlorid zum Platinochlorid bewirkt einen Rückgang der Empfindlichkeit und — was wichtiger ist — eine härtere Gradation der Platinpapiere. Auf diese Weise kann die Gradation der Platinpapiere in gewissem Umfange der Gradation der Negative angepaßt werden. — In gleicher Richtung wie Platinichloridzusatz wirken auch Chlorat- oder Bichromatzusätze.

Die Empfindlichkeit der Platinpapiere ist wesentlich größer als die der Auskopierpapiere.

Eine große Rolle spielt der Wassergehalt der Platinpapierschichten, und zwar einerseits für die Haltbarkeit der Schichten und andererseits für die bei dem Kopierprozeß in der Schicht stattfindenden chemischen Umsetzungen. Für die Haltbarkeit ist in jedem Falle Feuchtigkeit in der Schicht von Nachteil. Man bewahrt daher Platinpapier in Chlorcalciumbüchsen auf. Die Schichten, die

[1] Betreffend ausführlicher Darstellung sei auf EDER-TRUMM (*86*) verwiesen. Für kürzere und sehr übersichtliche Beschreibungen der Verfahren mit ausgewählten Vorschriften vgl. VOGEL (*4a*).

Platinsalz bzw. Platinsalz und Oxalat enthalten, sind naturgemäß weniger haltbar als die nur eisensalzhaltigen Schichten.

Während des Kopierens müssen die Platinauskopierschichten einen genügend großen Wassergehalt haben, bei den übrigen Verfahren dagegen sollen auch hier nur trockene Papiere verwandt werden.

Die fertigen Platinbilder können mit Hilfe des Ferricyanidtonungsverfahrens (vgl. Nr. 112, S. 402) rotbraun (Uran) oder blau (Eisen) getont werden.

Der Platindruck mit nachträglicher Platinzufuhr und Entwicklung. Gang des Verfahrens. Geeignetes Papier wird mit einer Lösung, welche neben Ferrioxalat noch Bleioxalat, Oxalsäure und geringe Mengen Platinichlorid enthält, überzogen. Die Zusätze beschleunigen erfahrungsgemäß die Reduktion des Platinsalzes bei der Entwicklung. Nach dem Kopieren wird auf die Schicht (mit einem breiten Pinsel) die „Entwicklerlösung", bestehend aus einer Kaliumoxalat-Kaliumplatinochlorid-Lösung, aufgetragen. Das entstandene Bild wird durch Auswaschen der unveränderten Salze in 1proz. Salzsäure fixiert.

Benötigte Materialien. Geeignete Papiere für die Platindruckverfahren sind im Handel erhältlich. Es sind feste Papiere mit guter Leimung erforderlich. Das sehr dispers ausgeschiedene Platin sinkt leicht in die Papierfaser ein und ergibt so flaue Bilder. Nicht genügend geleimte Papiere werden mit Gelatinealaunlösung überzogen.

Eigenschaften des Verfahrens: Die mit Hilfe dieses Verfahrens erhaltenen Kopien zeichnen sich, wie alle Platindrucke, durch größte Haltbarkeit aus. Sowohl harte wie auch weiche Negative liefern brauchbare Bilder.

Der Platindruck mit Entwicklung (Ferrioxalat und Platinsalz in der Schicht). Gang des Verfahrens. Geeignetes Papier wird mit einer Lösung, welche Ferrioxalat, Platinochlorid sowie Zusätze von Bleioxalat und Oxalsäure (s. oben) enthält, präpariert. Das unter einem Negativ belichtete Papier wird entweder heiß (60—80° C) oder kalt (20° C) in einer Kaliumoxalatlösung (mit verschiedenen Zusätzen), (vgl. z. B. VOGEL [4a 140]) zwecks Entwicklung des Bildes gebadet. Fixierung wie oben. Die Gradation des Papieres kann durch Zusatz geringer Mengen von Platinichlorid zur Präparationslösung beeinflußt werden, und zwar härter gemacht werden (vgl. „Allgemeines" S. 462).

Benötigte Materialien, vgl. oben.

Eigenschaften des Verfahrens. Heißentwicklung ergibt stets warme, braune Töne und weichere Gradation als Kaltentwicklung. Der Bildton ist bei Kaltentwicklung rein schwarz bis blauschwarz.

Das Platinauskopierverfahren. Gang des Verfahrens: Geeignetes Papier wird mit einer Lösung, welche Natriumferrioxalat und Kaliumplatinochlorid enthält, präpariert. Um die Gradation etwas steiler zu machen, werden außerdem noch wechselnde Mengen von Natriumplatinichlorid (vgl. „Allgemeines" S. 462) der Präparationslösung zugesetzt. Nach der Belichtung wird nur fixiert wie oben. — Für den Ablauf der chemischen Umsetzungen in der Schicht (Entwicklung) ist ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Schicht notwendig. Es ist daher häufig eine Anfeuchtung des Papieres (Anhauchen, Dämpfen usw.) notwendig.

Benötigte Materialien, s. oben.

Eigenschaften des Verfahrens. Es entstehen Bilder mit schwarzem Bildton. — Die Gradation der Platinauskopierpapiere ist — zumal ohne Platinchloridzusatz — ausgesprochen weich.

144. Lichtpausverfahren[1]. Die Schichten, welche lichtempfindliche Substanz und hervorrufende (anfärbende) Substanz zusammen enthalten und infolgedessen

[1] Betreffend ausführlicher Darstellung vgl. EDER-TRUMM (35). — Eine kürzere und sehr übersichtliche Beschreibung mit ausgewählten Rezepten findet man in VOGEL (4a, 159).

zur Fertigstellung des kopierten Bildes nur ein Wasserbad benötigen, sind in der Praxis den Papieren mit getrenntem Arbeitsgang gegenüber von überragender Bedeutung. Es werden daher nur die Verfahren mit solchen Schichten besprochen.

Negative Lichtpausverfahren. *Der negative Eisenblaudruck.* **Gang des Verfahrens.** Geeignetes Papier wird mit einer Lösung, welche **grünes Ferriammonzitrat** und **Ferrizyankalium** enthält, überstrichen. Nach Belichtung der Schicht unter einer Strichzeichnung und Baden des Papieres in Wasser erscheint die Kopie: weiße Striche in blauem Grund. Es folgt eine gründliche Wässerung.

Benötigte Materialien. Es sind feste, schwach geleimte Papiere zu verwenden. — Das Ferrisalz muß frei von Ferrosalz sein. — Vom Ferriammonzitrat existiert eine braune und eine grüne Modifikation. Das grüne Salz liefert wesentlich lichtempfindlichere Schichten (ca. Faktor 10) als das braune. Grünes Salz ist käuflich. (Merck-)Papier für negativen Eisenblaudruck wird fabrikatorisch hergestellt.

Eigenschaften des Verfahrens. Der gewöhnliche Eisenblaudruck ergibt wenig Halbtöne. Er wird daher nur zum Pausen von Strichzeichnungen (auf durchsichtigem Papier) angewandt. — Die blauen Kopien können leicht **umgefärbt** werden in *Lilaviolett* (Bleiacetat), Grün ($FeSO_4 + H_2SO_4$), Schwarz (Ausbleichen in NH_4OH, Wässern und Wiederanfärben mit Tannin oder Gallussäure).

Sepia-Lichtpausverfahren (Kallitypie). Wird das Ferrizyankalium in den Negativeisenblaudruckschichten durch Silbernitrat ersetzt, so wird durch das im *Licht* gebildete Ferrosalz Silber ausgeschieden. Es entsteht statt der Berlinerblaufärbung eine **tiefbraune Färbung** durch das reduzierte Silber.

Die Verarbeitung solcher Schichten, welche durch Präparation geeigneten Papieres mit einer Lösung von Ammonferrizitrat oder Ferrioxalat, Silbernitrat, Wein- oder Zitronensäure, Gelatine und eine Reihe von Zusätzen (vgl. VOGEL [*4a*, 159/161]) hergestellt werden, entspricht der Verarbeitung des Eisenblaupapieres. Das Sepia-Lichtpauspapier ist jedoch ca. fünfmal empfindlicher als das Eisenpapier. — Da das Verfahren halbtonreicher arbeitet als die Eisenverfahren, ist seine Verwendungsmöglichkeit (z. B. Herstellung von Kopien von Negativen) umfangreicher als die der Eisenpapiere.

Positive Eisenkopierverfahren. *Das PELLETsche Gummi-Eisenverfahren.* Papier wird mit einer Lösung von Ammonferrizitrat, Eisenchlorid und Gummiarabikum präpariert. Nach der Belichtung unter einer Strichzeichnung (auf leichtdurchlässigem Papier) wird durch Auftrag von Ferrozyankalium auf die Schicht das Bild hervorgerufen. Danach wird die Schicht abgespült und die Gummischicht durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure entfernt. Es folgt eine gründliche Wässerung. (Das Berlinerblau wird zum großen Teil von der Papierfaser aufgenommen.)

Der Zusatz von Gummiarabikum hat den Zweck, Blaufärbung auch an den belichteten Stellen durch Oxydation des primär entstehenden weißen $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ (s. S. 461, unten) zu verhindern. Es steht bisher noch nicht fest, wie diese Wirkung des Gummiarabikum zu erklären ist (vgl. z. B. PRZIBRAM [*1*, 15]).

Das Tintenkopierverfahren. Geeignetes Papier wird zunächst mit einer Lösung von **Ferrichlorid** präpariert und nach dem völligen Austrocknen mit einer **alkoholischen Lösung von Gallussäure und Weinsäure** überstrichen. — Bei Belichtung unter einer Strichzeichnung bleiben die Schichten unter den Strichen unverändert, in den belichteten Schichtstellen wird Ferrosalz gebildet. Bei der Entwicklung des Bildes in Wasser bildet das Ferrisalz mit der Gallussäure

Tinte, das Ferrosalz bleibt unverändert. Es entsteht also eine Kopie mit schwarzen Linien auf weißem Grund. — Positivlichtpauspapier für das Tintenkopierverfahren wird fabrikatorisch hergestellt.

E. Das „Ozalid“verfahren und KOPPMANNs Reliefverfahren.

Neben einer großen Anzahl vorgeschlagener Kopierverfahren (vgl. hierüber EDER [25 a]), die praktisch keine Bedeutung erlangt haben und deren Erwähnung daher die Grenzen dieses Bandes überschreiten würde, spielen außer den vorstehend erwähnten Verfahren noch zwei Kopierverfahren in der Praxis eine Rolle:

1. Das Ozalidverfahren, ein Kopierverfahren mit einer Diazoverbindung als lichtempfindlicher Substanz.

2. Das KOPPMANNsche Reliefverfahren. Dieses baut sich auf der Gerbung der Gelatineschicht durch Brenzkatechinentwickler an den Stellen, wo Silber entwickelt wird, auf.

Während das Ozalidverfahren ausschließlich als Lichtpausverfahren Anwendung findet, ist der Verwendungsbereich des KOPPMANN-Verfahrens sehr vielseitig und ausschließlich bildnerisch.

145. Das „Ozalid“verfahren. Das Ozalidverfahren basiert auf der Lichtempfindlichkeit eines Diazokörpers. Diazoverbindungen werden im Licht in Verbindungen umgelagert, die nicht mehr wie die ursprüngliche Verbindung leicht mit einer anderen Verbindung zu einem Farbstoff gekuppelt werden können.

Die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen ist seit langem bekannt (vgl. z. B. EDER [25 a, 469 ff.]; GREEN, CROSS u. BEVAN, [1]; FEER [1]). Doch gelang es erst in neuerer Zeit G. KÖGEL (1), ein Lichtpausverfahren mit einer Diazoverbindung anzugeben, welches für die Praxis Bedeutung hat. Das auf den Angaben von KÖGEL beruhende Lichtpauspapier wurde mit dem Namen Ozalid-Lichtpauspapier belegt. Es wird im großen Maßstabe fabrikatorisch hergestellt (Kalle & Co., Wiesbaden). (Auch als Agfa-Ozaphan-Kopierfilm für Röntgenaufnahmen.)

Bei dem Ozalidverfahren wird der lichtempfindliche Diazokörper durch das Licht unter Abspaltung von Stickstoff zersetzt. Während der Diazokörper leicht mit Resorzin und Alkali zu einem rotvioletten Azofarbstoff gekuppelt werden kann, bleibt das Zersetzungsprodukt bei dieser Behandlung unverändert (farblos). Die belichteten Schichtteile bleiben also farblos, die unbelichteten dagegen werden angefärbt. Von einer Strichzeichnung (auf durchlässigem Papier) entsteht daher eine positive Kopie.

Die Farbstoffbildung, also die Hervorrufung des Bildes, gestaltet sich bei dem Ozalidverfahren sehr einfach: Das Resorzin, mit dem der unzersetzte Diazokörper zu dem Farbstoff gekuppelt wird, ist in der Schicht des Papieres neben dem Diazokörper enthalten. Infolgedessen ist zur Hervorrufung des Bildes allein Alkalizufuhr notwendig. Diese geschieht sehr einfach, indem die Kopie Ammoniakdampf ausgesetzt wird. Das für die Auslösung der Reaktion notwendige Wasser ist als Feuchtigkeit immer in der Schicht vorhanden.

Der große Vorteil dieser Verarbeitung des Papieres ist neben großer Einfachheit und Zeitersparnis darin zu sehen, daß (bei der praktisch trockenen Entwicklung) während der Verarbeitung das Papier niemals durch das Bad in einer wäßrigen Lösung aufgeweicht wird. Hierdurch wird jede Verzerrung des Papierbildes vermieden. Die Zeichnung wird also genau im Maßstab wiedergegeben.

Die Haltbarkeit des Ozalidpapieres beträgt ca. ein Jahr. Die Empfindlichkeit der Schichten ist ungefähr gleich denen des Eisennegativpauspapiers.

Die Quantenausbeute bei der Photolyse von Diazoverbindungen, wie sie zur Herstellung der Ozalidschichten Verwendung finden, wurde in neuster Zeit von EGGERT (25) und W. SCHRÖTER untersucht.

Die Beobachtungen wurden an der Diazoverbindung der 2,1-Aminonaphthol-4-sulfosäure:

O

N=N

SO_3Na

und des Paraaminodiphenylamins (Sulfats):

NH

N=N

SO_3H

gemacht.

Als Maß für die photochemische Umsetzung wurde der abgespaltene, volumetrisch gemessene Stickstoff angesehen. Als Belichtungsgefäß und zugleich Maßgefäß diente eine Küvette, welche, in einem Thermostaten eingestellt, bis zum Rande mit der zu belichtenden Lösung gefüllt war und in ein rechtwinklig gebogenes, mit einem Schliff auf die Küvette aufsetzbares Kapillarrohr auslief. In der Kapillare befand sich ein Flüssigkeitstropfen. Aus der Verschiebung des Tropfens konnte die Menge des photolytisch gebildeten Stickstoffs berechnet werden.

Bei der Bestimmung der Quantenausbeute wurde die absorbierte Lichtenergie mit Hilfe von Thermosäule und Galvanometer gemessen. Es ergab sich eine **Quantenausbeute** von 0,35 ± 0,5. Sie ist **unabhängig von der Konzentration des Photolyten, von der Dauer der Reaktion** (bis zu einer Zersetzung von 60% der Menge der Photolyten), **von der Lichtintensität** (0,4 bis 5 HK.), **von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes** (430 bis 365 $\mu\mu$) **und von der Temperatur** (2—40° C).

Röntgenstrahlen erzeugen keinen Stickstoff, sondern bewirken eine andere noch unbekannte Veränderung der Substanzen.

Eine Deutung des Reaktionsmechanismus bei der Photolyse der Diazoverbindungen ist nach diesen Ergebnissen noch nicht möglich. Besonders auffallend ist, daß der Wert für die Quantenausbeute kleiner ist als 1, während er bei sehr vielen anderen photochemischen Reaktionen, sofern nicht der einfache Fall: Quantenausbeute = 1 vorliegt, größer als 1 ist (infolge Kettenreaktion).

146. KOPPMANN-Verfahren. Das KOPPMANN-Verfahren (*1*) beruht auf der technischen Ausnutzung der seit langem bekannten Tatsache, daß manche Entwickler bzw. deren Oxydationsprodukte die Gelatineschichten an den belichteten Stellen, an denen also Entwicklung stattfindet, gerben. Auf diesem Wege können Bilder nach Art der Chromatverfahren (vgl. S. 437) hergestellt werden. Das Chromat ist in diesem Falle durch den Entwickler bzw. dessen Oxydationsprodukte ersetzt.

KOPPMANN fand den sulfitfreien Brenzkatechinentwickler für sein Verfahren besonders geeignet, vornehmlich, weil bei diesem Entwickler die Gerbung der Gelatine proportional der Menge des entwickelten Silbers ist.

Es wird unterschieden zwischen

1. Quellreliefs,
2. Auswaschreliefs (Entwicklung in warmem Wasser).

Mit Hilfe eines *Quellreliefs*, welches durch Entwicklung einer Halogensilbergelatineschicht mit sulfitfreiem Brenzkatechinentwickler, Ausfixieren in Thiosulfat und Wässern entsteht, lassen sich leicht *bromöldruckähnliche* (vgl. S. 457) Verfahren ausführen. Das Quellrelief ist ohne weiteres nach Art des Bromöldruckverfahrens einfärbbar. Die Entfernung des entwickelten Silbers geschieht am einfachsten mit Hilfe von $KBr + K_3[Fe(CN)_6]$ und Thiosulfat.

Wird ein *Auswaschrelief* hergestellt, so können *pinatypie- und pigmentähnliche Verfahren* ausgeführt werden. Da die Schicht bei den Halbtönen nicht völlig bis auf die Schichtunterlage durchgegerbt wird, muß, um ein Abschwimmen der Halbtöne bei dem Auswaschen der löslichen Gelatineschichtteile zu verhindern, von der Rückseite der Schicht belichtet werden, oder es muß, wie bei dem Pigmentverfahren, eine Übertragung auf eine andere Unterlage vorgenommen werden (vgl. Pigmentverfahren, S. 454).

Soll das Auswaschrelief wie eine *Pinatypiedruckplatte* (vgl. S. 453) Verwendung finden, so stellt man im Kontakt oder Vergrößerungsapparat durch *Belichtung durch den Schichtträger* hindurch ein Diapositiv mit Hilfe des Koppmannschen Entwicklers her, wäscht mit warmem Wasser die löslichen Schichtteile aus und färbt das Relief wie beim Pinatypieverfahren ein. Das eingefärbte Relief wird auf ein Gelatinepapier feucht aufgequetscht, wobei der Farbstoff des Reliefs von der Schicht des Papieres aufgesogen wird und so den positiven Druck bildet. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Dreifarbendrucken (Jos-Pe-Gesellschaft, Hamburg).

Als *Pigmentschicht* wird am vorteilhaftesten eine Bromsilberpigmentschicht verwandt. Zu einer Bromsilbergelatineemulsion wird ein wasserunlöslicher Farbstoff gemischt und diese auf Papier vergossen. Durch Belichten und Entwickeln mit dem Koppmannschen Entwickler wird eine bildmäßig gegerbte Schicht erhalten, die wie eine gegerbte Pigmentschicht verarbeitet wird: Wurde von der Vorderseite der Schicht belichtet, so muß diese erst auf ein Übertragungspapier übertragen werden bevor in warmem Wasser entwickelt wird; wurde durch die Rückseite belichtet (Durchscheinendmachen des Papieres mit Hilfe leicht flüchtiger Mittel wie Terpentin, Benzin, da nur kurze Belichtungszeiten notwendig sind), so kann direkt mit warmem Wasser ausgewaschen werden.

Das Koppmann-Verfahren hat gegenüber den entsprechenden Chromatverfahren folgende wesentliche Vorteile:

1. die Schichten werden nicht nach kurzer Zeit unlöslich und somit unbrauchbar;
2. die Empfindlichkeit ist außerordentlich viel höher;
3. es ist jederzeit leicht käuflich erhältliches Material zu beschaffen;
4. es werden keine gesundheitsschädlichen Substanzen wie die Chromate verwandt.

IV. Die Grundlagen der Reproduktionstechnik.

A. Grundtatsachen und Überblick.

147. Einleitung. — Photographische und photomechanische Reproduktion. Der Zweck und das Ziel der Reproduktion ist die Nachbildung einer Vorlage in großer Auflage. Mit Hilfe der Photographie kann dieses Ziel auf zwei Wegen erreicht werden:

1. Durch Anwendung der Photographie allein. — **Photographische Reproduktionen.**

2. Durch Anwendung der Photographie und mechanischer Druckverfahren. — **Photomechanische Reproduktion.**

Die **photographische Reproduktion** bedient sich der gewöhnlichen im zweiten und dritten Kapitel dieses Bandes näher behandelten Negativ- und Positivprozesse. Für die Herstellung der Negative bei Reproduktionen von Strichzeichnungen finden möglichst steil graduierte, speziell für diese Zwecke in den Handel gebrachte Bromsilbergelatineplatten (photomechanische Platten, englisch: Process-plates) Verwendung; für Herstellung der Negative von Halbtonvorlagen (s. auch S. 484) können geeignete andere Bromsilbergelatineplatten (im allgemeinen sind die für den Tiefdruck speziell hergestellten Platten sehr geeignet), verwandt werden. Von den Negativen können am vorteilhaftesten auf entsprechenden Entwicklungs- (Chlorsilber-) Papieren beliebig viel positive Abzüge erhalten werden.

Diese Art der Reproduktion ist jedoch nur für gewisse Zwecke zu verwenden. Vor allem für den Großbetrieb, wie für Zeitungs-, Zeitschriften- oder Buchdruck, ist dieses Verfahren ungeeignet, da es sich nicht in den Gang der Druckverfahren irgendwie einschalten läßt. Dies wird vielmehr erst durch Anwendung der **photomechanischen Reproduktionsverfahren** ermöglicht. Sie sind daher für die Reproduktionstechnik allein von Bedeutung.

148. Prinzip des Hochdrucks, Flachdrucks, Tiefdrucks und Lichtdrucks. Bei den photomechanischen Verfahren wird zunächst ebenfalls auf dem gewöhnlichen Wege — nur unter Anwendung ausgewählter Schichten (s. S. 149) — ein **Negativ** hergestellt. Dieses Negativ wird jetzt jedoch nicht dazu verwandt, um von ihm wiederum auf rein photographischem Wege einzelne Kopien zu erhalten, sondern um eine **Druckform** herzustellen, mit deren Hilfe durch **mechanische Druckverfahren** schnell eine beliebig große Auflage von Positiven erhalten werden kann.

Es gibt drei Möglichkeiten für die Art der Druckformen:

1. die druckenden Flächen sind erhaben (wie z. B. bei einem Stempel);

2. die druckenden Flächen liegen in einer Ebene mit den übrigen Druckformflächen (wenn z. B. auf einer ebenen Kupferplatte eine Zeichnung mit fetter Farbe ausgeführt und die Farbe auf Papier durch Druck übertragen wird);

3. die druckenden Flächen liegen vertieft. — Die Vertiefungen der Druckform werden mit Farbe ausgefüllt. Diese Farbe wird durch Druck auf Papier übertragen.

Alle drei Arten von Druckformen finden bei den photomechanischen Reproduktionsverfahren Verwendung. Je nachdem von dem Negativ eine dieser drei Druckformarten hergestellt werden, unterscheidet man zwischen den drei photomechanischen Verfahren:

1. Hochdruck,
2. Flachdruck,
3. Tiefdruck.

Bei dem Flachdruck wird weiterhin unterschieden zwischen **gewöhnlichem Flachdruck** und **Offsetdruck**. — Ein Reproduktionsverfahren besonderer Art ist der

4. Lichtdruck.

Er gleicht im Prinzip völlig dem Öldruck (s. S. 453), einem Kopierverfahren mit Bichromatgelatine.

Eine schematische Darstellung der drei Druckverfahren Hochdruck, Flachdruck, Tiefdruck gibt Abb. 290 (nach Goldberg [5]).

149. Das Prinzip der Herstellung der Negative. Die Herstellung der Negative geschieht beim Hochdruck und Flachdruck mit Hilfe von Kollodiumschichten, welche entweder Jodsilber oder Bromsilber als lichtempfindliche Substanz enthalten. Sowohl die Jodsilber- als auch die Bromsilberkollodiumschichten werden in nassem Zustand verwandt. Die allgemeinen in der Reproduktionstechnik gebräuchlichen Bezeichnungen: „Nasses Verfahren“ für den Jodsilberkollodiumprozeß und „Bromsilberkollodiumprozeß“ für diesen sind daher wenig treffend. Näheres über diese Verfahren ist auf S. 477 ausgeführt.

Neuerdings wird versucht, die Kollodiumplatten durch Bromsilbergelatineplatten, und zwar durch die photomechanischen (Process-) Platten zu ersetzen. Bisher haben jedoch diese Bemühungen, zumal in Deutschland, wenig Erfolg gehabt, da die photographischen und ökonomischen Eigenschaften, welche die Kollodiumschichten besonders geeignet für die Herstellung der Hoch- und Flachdrucknegative machen, von den Bromsilbergelatineschichten bisher nicht völlig erreicht werden.

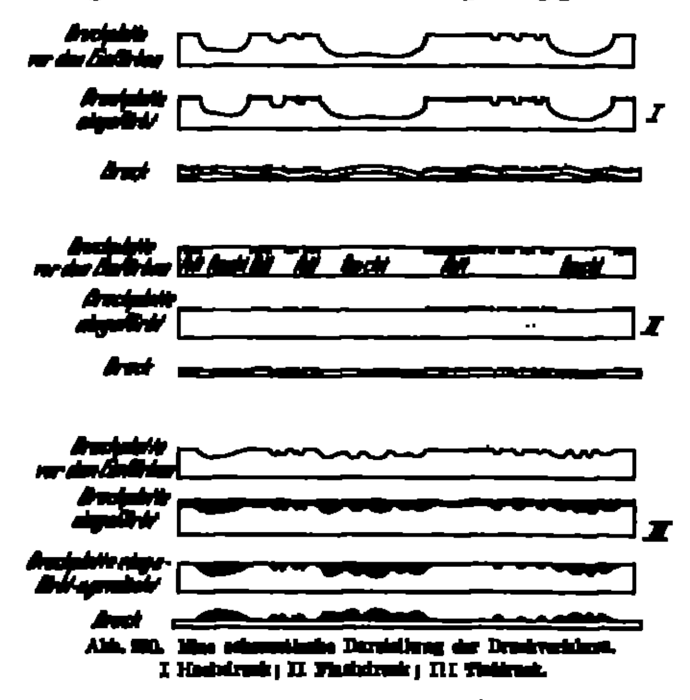


Abb. [illegible]. Eine schematische Darstellung der Druckverfahren.
I Hochdruck; II Flachdruck; III Tiefdruck.

Zur Herstellung der Negative für den Tiefdruck werden Bromsilbergelatineplatten bzw. Filme geeigneter Gradation verwandt. Zur Herstellung der Lichtdrucknegative finden ebenfalls Bromsilbergelatineschichten Verwendung.

150. Die Herstellung der Druckformen (Klischees) geschieht:

1. Beim Hochdruck durch Kopieren des Bildes auf eine Kupfer- oder Zinkplatte mit Hilfe einer Albumin- oder Leimbichromatschicht, mit welcher die Metallplatte überzogen ist. (Betreffs der Wirkungsweise der Bichromatschichten vgl. S. 480). Die Kopie auf der Metallplatte wird in warmem Wasser entwickelt, wobei die unter den unbelichteten Stellen (den Lichtern des Objektes) der Kolloidschicht gelegenen Metallplattenflächen freigelegt werden. Das zurückbleibende Kolloid wird durch Einstauben mit Asphalt usw. unangreifbar für chemische Agenzien gemacht. Darauf wird durch Einwirkung chemischer Agenzien die Metallplatte an den freigelegten Stellen geätzt, so daß ein Hochdruckrelief entsteht (Näheres s. unten S. 480). Der Ätzprozeß wird mit „Chemigraphie“ bezeichnet.

2. Beim Flachdruck wird das Bild ebenfalls mit Hilfe einer Kolloidbichromatschicht auf eine Metall- oder Steinplatte übertragen. Im einfachsten Fall wird nach dem Belichten der Bichromatschicht unter dem Negativ auf einer Metallplatte (Zink oder Aluminium) die Schicht in kaltem Wasser entwickelt. Durch Überwischen mit einem Schwamm lassen sich die aufgequollenen (un-

belichteten) Stellen entfernen. Die gegerbten (belichteten) Bildteile bleiben stehen. Die freigelegten Metallflächen werden nun oberflächlich angeätzt (Salpetersäure, Chromsäure), so daß sie leicht Wasser annehmen und dadurch fette Farbe abstoßen. Nach dem Ätzen wird die Chromatkolloidschicht von der Platte entfernt und die Platte gesäubert. Beim Einfärben nach Anfeuchten der Platte nehmen nur die glatten, wasserfreien von den gegerbten Bichromat-Kolloidbildteilen bedeckt gewesenen Stellen fette Farbe an. Die benetzten Stellen stoßen die Farbe ab. Es entsteht so eine positive Druckform. (Näheres, vor allem auch die Übertragungsverfahren und Offsetdruck, s. unten S. 483.)

3. Beim **Tiefdruck** (Heliogravüre und Schnellpressen- [Rakel-] Tiefdruck) wird das Bild auf ein Chromatpapier (s. S. 484) kopiert, die Kopie mit der Schichtseite auf eine Kupferplatte aufgequetscht und mit warmem Wasser entwickelt. Die Papierunterlage des Chromatpapieres löst sich bei dieser Operation ab. Auf der Kupferplatte bleibt ein Gelatinerelief zurück. Es folgt eine Ätzung der Kupferplatte auf chemischem Wege. (Näheres s. unten S. 486.)

Die Ätzung erfolgt ungefähr proportional der Dicke der Gelatinereliefschichten.

Beim **Lichtdruck** wird das Negativ auf eine Bichromatgelatineschicht unter Zwischenschaltung einer Gelatineschicht übertragen. Nach dem Kopieren wird in kaltem Wasser entwickelt. Es entsteht ein Quellrelief, welches **je nach seiner Quellung fette Farbe mehr oder weniger annimmt** und unmittelbar als Druckform verwendet wird. Während des Druckes muß die Schicht stets feucht gehalten werden.

151. Die Halbtonwiedergabe bei den verschiedenen Verfahren. Wie aus den vorstehenden Darlegungen hervorgeht, ist die Wirkungsweise der verschiedenen Druckformen in einem für den Reproduktionsprozeß grundlegenden Punkte verschieden, und zwar in der **Möglichkeit der Wiedergabe von Halbtönen:** Während die Hochdruck- und Flachdruckformen nur tiefschwarz neben reinem Weiß, also keine Halbtöne drucken können, ergeben die Tiefdruck- und Lichtdruckformen ein Bild mit allen Zwischentönen. Ohne Anwendung besonderer Maßnahmen können also Hochdruck und Flachdruck nur zur Wiedergabe von Strichzeichnungen und nicht zur Reproduktion von Halbtonvorlagen verwandt werden. Tiefdruck und Lichtdruck dagegen ergeben sowohl von Strichzeichnungen als auch von Halbtonvorlagen ohne weiteres den Originalen getreue Reproduktionen.

Es gelingt jedoch auch beim Hochdruck und Flachdruck die Wiedergabe von Halbtönen, indem bei Herstellung des Negativs in den Strahlengang ein „**Raster**" eingeschaltet wird. Der Raster besteht aus einem Netzwerk von sich kreuzenden schwarzen Linien. Durch Einschalten eines solchen „Kreuzrasters" (vgl. Abb. 292) vor die lichtempfindliche Schicht bei der Herstellung des Negativs wird jede Fläche gleicher Schwärzung in ein System von rein weißen, hellen und tiefschwarzen, dunklen Punkten aufgelöst, wobei die dunklen Punkte von gleicher Größe sind. Bei Flächen verschiedener Schwärzung sind die schwarzen Punkte verschieden groß. Die Anzahl der Punkte je Flächeneinheit ist natürlich in jedem Falle gleich. Auf diese Weise werden also verschiedene Schwärzungen durch gleiche Anzahl **verschieden großer, gleich- bzw. tiefschwarzer Punkte je** Flächeneinheit wiedergegeben. Die Wiedergabe einer Schwärzungsskala, d. h. die Wiedergabe von Halbtönen ist somit zurückgeführt auf die Wiedergabe von nur einem Tonwert: reinweiß — tiefschwarz. Der Fachausdruck hierfür lautet: Die „echten" Halbtöne werden in „unechte" zerlegt. — Die Punkte dürfen naturgemäß nur so groß sein, daß der bildmäßige Eindruck nicht gestört wird, d. h. daß die Punkte bei Betrachtung des Bildes nicht deutlich als einzelne Punkte vom Auge aufgelöst werden.

Negative, welche echte Halbtöne als unechte wiedergeben, welche also mit Hilfe eines Rasters entstanden sind, heißen „Rasternegative". Die photographischen Verfahren, welche unter Anwendung eines Rasters ausgeführt werden, faßt man unter der Bezeichnung **Autotypie**[1] zusammen. Hierunter fallen also der Hochdruck und der Flachdruck.

Nähere Erklärungen für die Wirkungsweise des Rasters s. auf S. 473.

In der folgenden Tabelle 233 sind die vorstehenden Darlegungen über die verschiedenen Reproduktionsverfahren übersichtlich zusammengestellt. Zugleich sind noch in der letzten Spalte die Hauptanwendungsgebiete der einzelnen Verfahren verzeichnet.

Tabelle 233. **Übersicht über die verschiedenen Verfahren der Reproduktionstechnik.**

Bezeichnung des Reproduktionsverfahrens	Verfahren für die Herstellung der Negative	Verfahren für die Herstellung der Druckformen	Halbtonwiedergabe	Anwendungsgebiete
Hochdruck	Nasses (Jodsilberkollodium-) Verfahren	Bichromatalbumin	Unechte Halbtonwiedergabe d. h. Rasterverfahren (Autotypie)	Gewöhnliche Illustrationen in Büchern, Zeitungen und Zeitschriften
Flachdruck (Photo-Lithographie; Offsetdruck)	Bromsilberkollodiumverfahren	Bichromatalbumin	Unechte Halbtonwiedergabe d. h. Rasterverfahren (Autotypie)	Geographische Karten; Musiknoten
Tiefdruck (Heliogravüre, Rakel- oder Schnellpressentiefdruck)	Bromsilbergelatine (Tiefdruck-Platten und Filme)	Bichromatgelatine	Echte Halbtonwiedergabe	Bessere Buch- und Zeitschriften-Illustrationen, insbesondere Reproduktionen von Kunstwerken usw.
Lichtdruck	Bromsilbergelatine	Bichromatgelatine	Echte Halbtonwiedergabe	Postkarten

159. Vorteile und Nachteile der verschiedenen Verfahren. Schließlich sollen noch die **Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren** gegenübergestellt werden.

Der **Hochdruck** hat den Vorteil großer Billigkeit, da nach dem Einfärben der Druckform ohne jede weitere Operation der Druck ausgeführt werden kann. Bei dem Flachdruck und Tiefdruck sind nach dem Einfärben verschiedene Operationen, wie Anfeuchten der Druckfläche bzw. Abstreichen der überschüssigen Farbe usw., notwendig, wodurch dem Hochdruck gegenüber ein komplizierterer Arbeitsgang bedingt wird. Bei der mechanisch-maschinellen Ausbildung eines Verfahrens, wie es der Großbetrieb in der Reproduktionstechnik verlangt, macht sich jeder für den manuellen Betrieb unscheinbare Handgriff sehr störend bemerkbar.

Von den Nachteilen des Hochdruckverfahrens wie auch des Flachdruckverfahrens ist die Notwendigkeit der Herstellung von Rasternegativen zwecks Wiedergabe von Halbtönen nicht von der Bedeutung, wie es vielleicht auf den ersten Blick erscheinen mag. Die Technik der Autotypie verlangt zwar viel Erfahrung, doch macht die Herstellung der Rasternegative dann keine Schwierigkeiten bzw. vor allem keine Mehrarbeit. Der Hauptnachteil des Hochdruck-

[1] Englisch: Half-tone; franz.: Similigravure; ital.: Mezzatinta. Raster ist englisch: screen; franz.: trame; ital.: reticolo. Im Englischen bezeichnet Autotype-process im allgemeinen die Pigmentverfahren.

verfahrens ist in der Verbreiterung der Drucklinien bzw. Druckpunkte zu erblicken, die dadurch entsteht, daß beim Druck die Farbe von den erhabenen Druckflächen in die tiefer gelegenen Stellen gepreßt wird. Das Bild erhält hierdurch eine gewisse Unschärfe und — falls die Autotyppunkte infolge dieses Fehlers zusammenlaufen — ein klecksiges, mit dem Fachausdruck: „tonigen" Aussehen. Aus dem angeführten Grunde ist vor allem die Verwendung von rauhem Papier beim Hochdruck unmöglich, da bei dem hohen Druck, welcher eine rauhe Papieroberfläche für die Farbannahme erfordert, in jedem Fall starke Linien- bzw. Punktverbreiterungen eintreten würden. Um einwandfreie Hochdruckreproduktionen zu erhalten, muß daher stets glattes Papier verwandt werden.

Höheren Anforderungen genügen aus diesen Gründen die auf dem Wege des Hochdrucks gewonnenen Reproduktionen nicht.

In weit geringerem Maße treten die Linien- bzw. Punktverbreiterungen beim **Flachdruck** auf. Wird weiterhin das Farbbild von der eigentlichen Druckform vor dem Druck zunächst auf eine Gummiunterlage und erst von dieser auf das zu bedruckende Papier übertragen, so ist es möglich, auch Papiere mit rauhen Oberflächen für die Reproduktionen zu verwenden (Offsetdruck). Der Flachdruck erfordert ebenfalls Rasternegative.

Von allen im vorstehenden angeführten Fehlern ist das **Tiefdruckverfahren** frei. Es treten keine Verbreiterungen der Konturen der druckenden Flächen auf, und es kann ebensogut glattes wie rauhes Papier Verwendung finden. Außerdem werden Halbtöne als echte Halbtöne wiedergegeben. Die Herstellung autotypischer Negative erübrigt sich.

Ein Nachteil des Tiefdruckverfahrens liegt allein in der etwas komplizierten Ausführung, welche durch die Notwendigkeit des Abschabens der überschüssigen Farbe nach dem Einfärben der Druckform bedingt wird. Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, die Operation in den Gang des maschinellen Betriebes einzufügen (Rakel- oder Schnellpressentiefdruck). — Der Tiefdruck ist also in betreff der Güte der erzielten Reproduktionen das vollkommenste Verfahren. Doch ist es teurer als die übrigen Verfahren.

Der **Lichtdruck** gibt ebenfalls Halbtöne in vollendeter Weise als echte Halbtöne wieder. Sofern nur kleinere Auflagen erfordert werden, ist er auch billig, da die Druckform direkt vom Negativ und sehr einfach erhalten wird. Eine Schwierigkeit besteht in der Herstellung gleichmäßiger Drucke, da die Schicht stets gleich feucht gehalten werden muß.

Mehrfarbendrucke können bei allen Verfahren auf dem gleichen Wege hergestellt werden: Es werden subtraktiv, wie bei der Dreifarbenphotographie, drei oder mehr Farben übereinandergedruckt.

B. Die Grundlagen der vier Hauptreproduktionsverfahren: Hochdruck, Flachdruck, Tiefdruck und Lichtdruck.

a) Der Hochdruck[1].

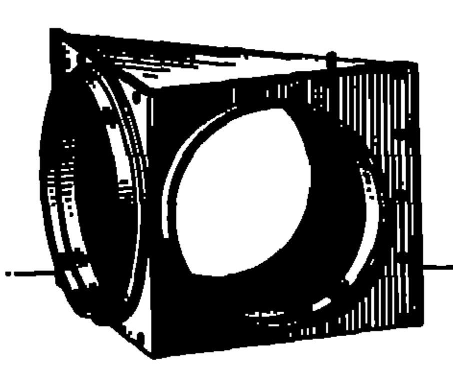
α) Die Herstellung der Rasternegative (Autotypie).

159. Die Anordnung des Aufnahmeapparates und Theorie des Rasters. Zur Herstellung der Rasternegative werden eigens zu diesem Zweck konstruierte Apparate verwendet. Sie bestehen aus einem Schwingstativ, auf dem Kamera und Staffelei auf einem gemeinsamen Schienengestell derart angeordnet sind, daß bei

[1] Eingehende Beschreibungen s. R. Buss (*1*).

steter Parallelität mit der Staffelei der Kameraabstand in weiten Grenzen verändert werden kann. Durch das Schwinggestell wird die Übertragung von Erschütterungen des Bodens auf die Kamera vermieden.

Die Reproduktionskameras[1] haben ebenfalls ihrem Zweck entsprechende spezielle Einrichtungen. Um Reproduktionen großer Formate herstellen zu können, sind die Kameras von entsprechender Größe. Bemerkenswert sind die Vorrichtungen, welche eine meßbare, streng parallele Verschiebung von Raster und Mattscheibe bzw. Aufnahmeschicht gestatten. Die Objektive sind von besonderer Güte. Sie müssen bis an den Rand einer ebenen Bildfläche äußerste Punktschärfe ergeben. Außerdem ist weitgehende Abwesenheit von Blenddifferenzen erforderlich. Es werden Steckblenden verwandt. Die Objektive haben im allgemeinen sehr lange Brennweiten (bis 100 cm). Außerdem tragen sie meistens Vorrichtungen, welche die Befestigung eines „Umkehrprismas“ am Objektiv erlauben. Das Umkehrprisma (Abb. 291) hat den Zweck, ein seitenrichtiges Negativ herzustellen. Diese Maßnahme ist bei allen Verfahren not-



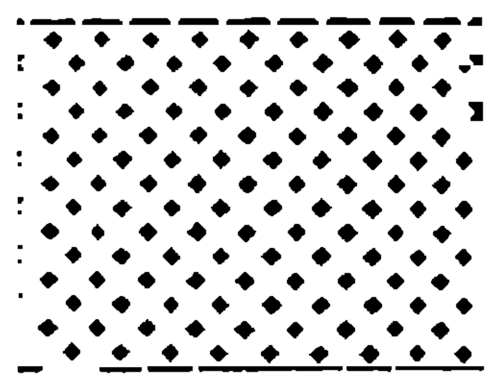




Abb. 291. Ein Umkehrprisma.

Abb. 292. Ein Mikrophotogramm eines Kreuzrasters.

wendig, bei denen zwischen Negativ und Abdruck noch ein Zwischenglied, nämlich die Druckform (Klischee), eingeschaltet ist.

Die Belichtung erfolgt in allen Fällen mit künstlichem Licht (Bogenlampen, hochkerzigen Metallfadenlampen).

Um die Zerlegung der echten Halbtöne in unechte Halbtöne vorzunehmen, wird, wie bereits oben erwähnt, zwischen Objektiv und lichtempfindliche Aufnahmeschicht der Raster eingeschaltet. Der Raster darf, wie leicht vorstellbar, nicht direkt an der Aufnahmeschicht anliegen, da sonst die Rasterung nur direkt auf der Schicht abgebildet und die Wirkungsweise der Rasteröffnungen als Lochkameralöcher (wie unten erläutert wird) verhindert würde.

In der Praxis finden regelmäßige (Kreuzraster) und unregelmäßige (Kornraster) Verwendung. Bei weitem umfangreichere Anwendung finden die Kreuzraster. Diese bestehen aus zwei miteinander durch Kanadabalsam verkitteten Spiegelglasscheiben, von denen jede parallele, schwarze Linien trägt. Im allgemeinen kreuzen sich die Linien der einen Platte mit denen der anderen Platte unter einem Winkel von 90°. Abb. 292 zeigt ein vergrößertes Bild eines solchen Kreuzrasters.

Es ist einleuchtend, daß die autotypischen Punkte neben anderen Bedingungen zunächst von der Größe der Rasterquadrate, d. h. also von der Anzahl der

[1] Näheres s. z. B. [illegible]-HAY (84).

Linien des Rasters je Zoll (diese Skalierung ist international) abhängt. Da einerseits die Güte des Bildes von der Feinheit der Rasterung abhängt, andererseits dieser Einfluß mit der Größe der Reproduktion abnimmt, ist eine Anpassung des Rasters an das jeweils reproduzierende Original vorteilhaft. So werden in der Praxis für Plakat- und Zeitungsdruck (große Formate, geringe Anforderungen an die Bildwirkung) Raster mit ca. 55 bis 65 Linien je Zoll, für Kataloge, Bücher und Zeitschriften Raster mit ca. 140 Linien je Zoll, und für guten Buchdruck oder Mikrophotographien usw. (kleine Formate, hohe Anforderungen an die Bildwirkung) Raster mit 150—200 Linien je Zoll verwandt. — Abb. 294 zeigt die Wirkung verschiedener Raster.

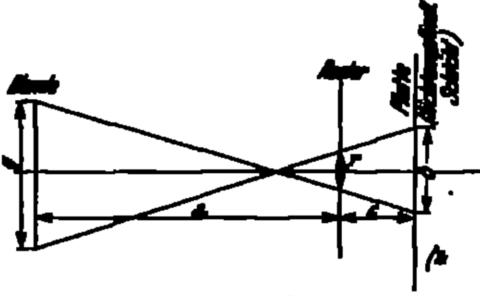


Abb. 293. Zur Demonstration des Zusammenhanges zwischen Bildgröße eines autotypischen Punktes (b) und Blendengröße (g), Rasteröffnung (r), Rasterabstand von der Platte (e), Rasterabstand von der Blende (a).

Es ist nunmehr die Erklärung der Wirkungsweise des Rasters zu geben. Als Grundlage für die Theorie des Rasters[1] hat die Erkenntnis zu gelten, daß die autotypischen Punkte auf einem Rasternegativ Lochkamerabilder sind. Dabei wirken als Lochkameraöffnungen die Rasteröffnungen und die leuchtende Blendenfläche als Gegenstand.

Als Beweis für diesen Grundsatz kann die Übereinstimmung der auf optisch-geometrischem Wege erhaltenen, als Lochkamerabilder berechneten Punktgrößen mit tatsächlich gemessenen Punktgrößen angesehen werden. In Abb. 293 ist die Entstehung eines (kreisförmigen) autotypischen Punktes (b) unter der Voraussetzung, daß die (als kreisförmig angenommene) Rasteröffnung r als Lochkameraöffnung wirkt, schematisch dargestellt. Es sind: g die (als kreisförmig angenommene) Blende, R der Raster und P die Ebene der lichtempfindlichen Schicht.

Abb. 294. Die Bildwirkung von Rastern verschiedener Weite.

Die Rechnung ergibt für die Bildgröße b des Punktes auf P in erster Annäherung die Beziehung (s. EDER-HAY [24, 10]):

$$b = r + \frac{e \cdot g}{a}.$$

In Worten: Der Durchmesser eines (kreisförmig gedachten) autotypischen Punktes (b) ist gleich der Rasteröffnung (r) plus einem Lochkamerabild, das durch

[1] Näheres, vor allem auch Spezialliteratur, ist zu finden in EDER-HAY (24).

eine Lochkamera mit einem Auszug c von einem Gegenstand der Größe g und einer Entfernung a von der Kamera entworfen wird.

Der Vergleich (s. EDER [24] u. HAY) zwischen den nach diesen Gesichtspunkten berechneten und den unter den der Berechnung entsprechenden Umständen an Rasternegativen tatsächlich gemessenen Punkten ergab eine unter Berücksichtigung der durch Nebeneinflüsse verursachten Fehlerquellen (Beugungserscheinungen, Einfluß der Belichtung auf die Punktgröße [s. S. 477], seitliche Ausdehnung der Silberausscheidungen bei der Entwicklung; Zerstreuungserscheinungen in der Aufnahmeschicht) genügende Übereinstimmung.

Für die eigentliche Aufnahme des Rasternegativs ist die Beziehung zwischen Blendengröße (g), Weite der Rasterung (r), Abstand des Rasters von der Aufnahmeschicht (f) und der Kameraauszug (d) von grundlegender Bedeutung.

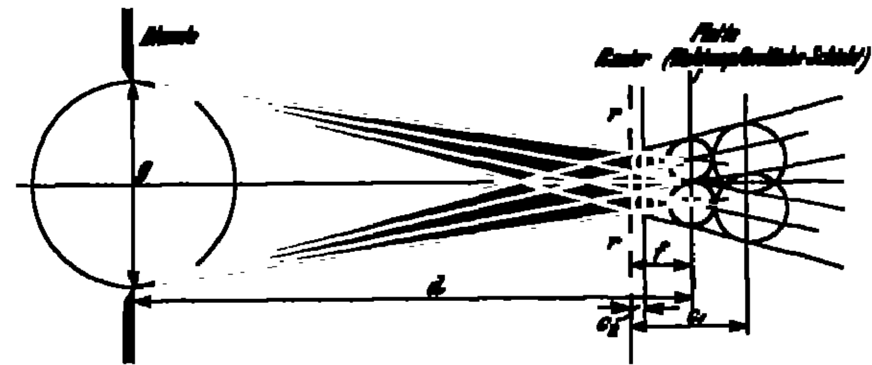


Abb. 295. Zur Demonstration der Entstehung des „vignettierten“ Punktes. (Schlußstellung des Rasters.) (Näheres s. Text.)

Die Vorbedingungen für die Entstehung eines idealen Rasternegativs sind gegeben, wenn folgende Beziehung zwischen den genannten Größen gilt:

$$g = \frac{r \cdot d}{f}.$$

In der schematischen Zeichnung Abb. 295 ist diese Bedingung erfüllt, da — wie ersichtlich — gilt:

$$g : r = d : f$$

also

$$g = \frac{r \cdot d}{f}.$$

Die Blende ist kreisförmig angenommen.

Aus der Zeichnung ist zu erkennen, daß bei der gegebenen Einstellung autotypische Punkte entstehen,

1. welche einen Belichtungsabfall vom Mittelpunkt zu den Rändern aufweisen, und zwar erhält der **Mittelpunkt** die größte Lichtmenge;

2. deren Randpartien sich berühren, doch nicht überschneiden. Man spricht in diesem Falle von „Schlußbildung“ (bezüglich der Berührung der Randpartien) oder von der Erscheinung des „vignettierten Punktes“ (bezüglich des punktförmigen Belichtungsmaximums mit der abfallend belichteten Umgebung). Diese Erscheinung ergibt sich, wie leicht einzusehen ist, nur für zwei zueinander senkrechte Reihen von Rasteröffnungen, jedoch nicht gleichzeitig für diagonale Reihen.

Zum leichteren Verständnis der Diskussion der „Schlußbildung“ sei, obwohl bereits oben dargelegt, noch einmal wiederholt, daß bei der autotypischen Halb-

tonwiedergabe verschieden geschwärzte Flächen (Halbtöne) durch verschieden große Punkte bei gleicher Punktzahl je Flächeneinheit dargestellt werden sollen.

Die bedeutsame Folge der vignettierten Punkte für die Praxis der autotypischen Halbtonzerlegung ist die Entstehung feinster Punkte bei solchen (kleinsten) Belichtungen, welche genügen, um allein die unter den Mittelpunkten der Rasteröffnungen liegenden Punkte der lichtempfindlichen Aufnahmeschicht zu schwärzen. Bei genügend starken Belichtungen ist ein völliger Zusammenschluß der Punkte möglich. Für die praktische Aufnahme einer Vorlage mit verschieden stark leuchtenden Flächen bedeutet dies: In den Lichtern entstehen feinste Punkte, in den Schatten werden tiefste Schwärzen erreicht.

Würde die Lage des Rasters dem Abstande e_1 in Abb. 295 entsprechen, so würde bei den geringsten Belichtungen auch schwarze Punkte auf dem Negativ entstehen, jedoch wäre der Lichtabfall zu den Rändern nicht so steil wie bei Schlußbildung. Weiterhin würde bei höheren Belichtungen eine Überlagerung der Punktrandgebiete entstehen.

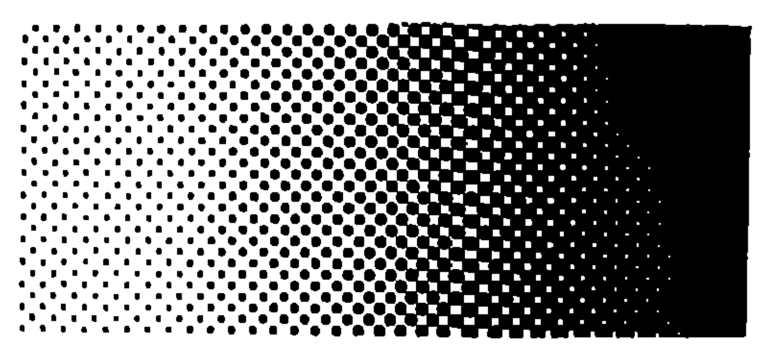


Abb. 296. Ein Mikrophotogramm des Rasternegativs einer keilförmig leuchtenden Fläche.

Würde die Lage des Rasters dem Abstande e_3 in Abb. 295 entsprechen, so würde, wie ersichtlich, weder ein Zusammenschluß der Punkte bei den stärksten Belichtungen eintreten, noch würden bei den geringsten Belichtungen feinste Punkte entstehen, da jetzt nicht allein der Mittelpunkt der Rasteröffnungsbilder, sondern eine ganze mittlere Fläche die gleiche, maximale Lichtmenge erhält. Der erste Fehler verhindert die Entstehung tiefster Schwärzen, der zweite verhindert offenbar die volle Ausnützung des Rasters bezüglich seiner Halbtonwiedergabefähigkeit, da nicht der ganze Spielraum vom feinsten Punkt bis zur völligen Auszeichnung des Bildes der Rasteröffnung für verschiedene Schwärzungen der Bildwiedergabe ausgenutzt werden kann.

Abb. 296 (nach L. P. Clerc [1]) gibt das Mikrophotogramm eines Rasternegativs von einer keilförmigen Helligkeitsskala wieder, die bei Schlußstellung des Rasters aufgenommen wurde. Man erkennt die feinen Punkte in den hellen Stellen, entsprechend den Schwärzen der Skala und den fast völlig ohne Überschneidung (vgl. die restlichen hellen Pünktchen) eintretenden Schluß in den tiefsten Schwärzungen des Negativs, entsprechend den hellen Stellen der Skala.

Der Abfall der Belichtung, welche sich von den Mittelpunkten der autotypischen Punkte nach deren Randpartien erstreckt, muß die Existenz von Kurven, welche gleicher Belichtung entsprechen und die den Mittelpunkt eines jeden Autotypelementes umgeben, zur Folge haben. Nach Deville (1, 2) (s. a. Tallent [1] und Dolland) werden bei Verwendung von Kreuzrastern und quadratischen Blenden diese „Isophoten" durch geschlossene Hyperbeln dargestellt.

Von den Aufnahmebedingungen bei der Herstellung von Rasternegativen spielen schließlich noch die **Expositionsdauer** und die **Moiré-Bildung** eine Rolle.

Aus den obigen Darlegungen geht hervor, daß die Größen der autotypischen Elemente von der Belichtungsstärke, d. h. von der Belichtungsdauer und somit auch die Struktur des Rasternegativs von der Belichtungsdauer stark abhängig ist. Betreffs Praxis der Ermittelung der richtigen Exposition sei auf die Spezialliteratur verwiesen[1].

Die Moiré-Bildung entsteht bei ungünstiger Überlagerung zweier autotypischer Punktnetze, und zwar bei Koinzidenz d. h. bei Aufeinanderfallen zweier Ecken von Autotypelementen, wie z. B. beim autotypischen Dreifarbendruck. Das Moiré äußert sich dadurch, daß das Bild von Punktgittern überdeckt erscheint, wodurch eine Unruhe in der Bildwirkung hervorgerufen wird. Die Moiré-Bildung wird vermieden bzw. abgeschwächt, indem dafür Sorge getragen wird, daß die möglicherweise entstehenden Moiréquadrate möglichst klein werden und in einer Verteilung auftreten, in der sie die Bildwirkung möglichst wenig stören.

154. Die Negativschichten für den Hochdruck. Wie aus den vorstehenden Darlegungen zu ersehen ist, müssen sich die lichtempfindlichen Aufnahmeschichten für den Autotypprozeß durch möglichst großes Auflösungsvermögen bei möglichster Steilheit der Gradation auszeichnen. Diese Bedingungen sind für die Entstehung scharfer Autotypelemente und für die stets gleichmäßig tiefste Schwärzung der Autotypelemente sowohl bei größten wie bei kleinsten Belichtungen d. h. Flächenhelligkeiten des zu reproduzierenden Originals (zwecks Auflösung der echten Halbtöne in unechte) von größter Wichtigkeit.

Die geforderten Eigenschaften besitzen am weitgehendsten Kollodiumschichten, während spezielle Halogensilbergelatineschichten bisher nur in beschränktem Umfange in der Technik der Autotypie Verwendung finden konnten. Es ist zu unterscheiden zwischen dem **Jodsilberkollodiumprozeß** („nassem Verfahren") und dem **Bromsilberkollodiumprozeß**. Beide Verfahren haben ihre Vorzüge und Nachteile. Das Jodsilberkollodiumverfahren ist älter als der Bromsilberkollodiumprozeß.

Jodsilberkollodiumprozeß (s. EDER [89]) („**Nasses Verfahren**"). Das Jodsilberkollodiumverfahren besteht aus folgenden Teilprozessen:

1. „Jodierung" des Rohkollodiums.

2proz. Rohkollodium (2 g Kollodiumwolle, 50 ccm Äther, 50 ccm Alkohol, 96proz.) wird mit **Jod- und Bromsalzen** versetzt. Diese Salze müssen in völlig gelöstem Zustand im Kollodium sein. Es können infolgedessen nur in Alkohol und Äther lösliche Salze Verwendung finden. Für die Praxis kommen vornehmlich in Frage: Kadmiumsalze, Zinksalze, Magnesiumsalze, Lithiumsalze und Strontiumsalze.

Viele der verwendeten Salzgemische, vor allem die meist verwendeten Kadmiumsalze (CdJ_2 und $CdBr_2$) und Zinksalze (ZnJ_2 und $ZnBr_2$) geben mit den Alkalihalogenverbindungen komplexe Doppelsalze (z. B. $2NH_4Br \cdot 2CdBr_2 \cdot H_2O$). Diese ergeben in molekularer Zusammensetzung (d. h. ohne Überschuß der einen oder anderen Komponente) eine bessere Haltbarkeit des jodierten Kollodiums als Jodkalium oder Jodammonium allein. Es wird eine Haltbarkeit des jodierten Kollodiums bis zu ca. 6 Monaten verlangt.

Das jodierte Kollodium wird auch „Negativkollodium" oder „gesalzenes Kollodium" genannt.

---

[1] EDER-HAY (84, 56), dort auch weitere Literatur.

Die Verwendung von Jodbromkollodium hat den Vorteil, daß die damit erhaltenen Schichten wesentlich empfindlicher sind als mit reinem Jodkollodium. Reine Jodsalzkollodien werden, obwohl sie klarer und steiler als Jodbromkollodium arbeiten, nur vereinzelt angewandt.

2. Sensibilisierung des jodierten Kollodiums im Silbernitratbade (Silbern des Kollodiums).

Nach Fertigstellung des jodierten Kollodiums wird dieses auf 1,5—2 mm dicke, sorgfältig gereinigte Spiegelglasplatten (mit der Hand) vergossen. Noch bevor der Äther-Alkohol völlig verdampft ist, gelangt die Platte in eine Silbernitratlösung von 8—10% (Zusätze von KJ und HNO_3) und verbleibt darin 2—4 Minuten. Die Schicht wird mit Silbernitratlösung getränkt. Hierbei bildet sich in der Kollodiumschicht das lichtempfindliche Jodbromsilber.

3. Exposition der Schichten.

Die aus dem Silberbad genommene Platte läßt man abtropfen; darauf wird die Rückseite abgewischt und die Platte in gleichmäßig feuchtem Zustand in der Kamera belichtet. — Die Haltbarkeit der nassen, sensibilisierten Schichten beträgt im allgemeinen nur 15—30 Minuten, höchstens 1 Stunde. Sobald Trockenflecken auftreten, ist die Schicht unbrauchbar, da der Entwicklungsprozeß dann nicht mehr ohne Störungen abläuft.

4. Entwicklung.

Unmittelbar nach der Belichtung wird die Platte mit angesäuerter Eisensulfatlösung (Eisessig oder Schwefelsäure; Eisessig gibt feineres Silber) „physikalisch" entwickelt. Dabei wird das Silbernitrat in der Schicht reduziert. Die Keime des latenten Bildes wirken als Katalysatoren, so daß die Reduktion, d. h. die Silberabscheidung, nur an den Stellen des latenten Bildes erfolgt und das negative Bild aufgebaut wird. — Die Entwicklung muß sich völlig schleierfrei vollziehen.

5. Verstärken vor dem Fixieren.

Ist das Negativ offensichtlich zu dünn, so kann vor dem Fixieren verstärkt werden. Am besten haben sich Verstärker mit angesäuerten Lösungen von Pyrogallol, Hydrochinon, Metol usw. gemischt mit Silbernitratlösung bewährt (Silberverstärker). Sie scheiden langsam Silber aus, das im status nascendi sich dort ablagert, wo bereits ein Silberbild vorhanden ist und somit das Bild verstärkt.

6. Fixieren.

Der Fixierprozeß gleicht im Prinzip völlig dem Fixierprozeß der Halogensilbergelatineschichten (vgl. Kapitel II, D, S. 333 ff.). Da jedoch, infolge der geringen Löslichkeit des AgJ in Thiosulfat, die Fixierdauer bei Verwendung von $Na_2S_2O_3$ sehr groß ist, wird im allgemeinen Zyankalium als Fixiermittel (5%) verwandt (vgl. S. 335).

7. Verstärken nach dem Fixieren. — Abschwächen.

Um für den Autotypprozeß geeignete Negative zu erhalten, darf nicht zu reichlich belichtet werden. Insbesondere ist völlige Klarheit notwendig. Jeder Autotyppunkt muß offen und schleierlos sein. Derartige Negative haben jedoch in den Schwärzen im allgemeinen zu wenig Deckung.

Aus diesem Grund sind die fixierten Rasternegative noch zu verstärken. Auch hier ist natürlich wieder völlig schleierfreies Arbeiten des Verstärkers zu fordern. Es sind daher nur ausgewählte Verstärker geeignet. Vor allem wird kombinierte Quecksilberchloridsilberverstärkung empfohlen: Die fixierte, gewaschene und noch feuchte Platte wird in kaltgesättigter Hg_2Cl_2-Lösung gebadet. Nach Abspülen wird in 20proz. Na_2SO_3-Lösung geschwärzt. Es wird wiederum

gewaschen und mit Hydrochinonsilberverstärker verstärkt (vgl. 5; auch Kapitel II E, S. 343).

Mit Hilfe dieser Verstärker können Rasterpunkte von vollkommener Deckung auf glasklarem Grunde erhalten werden.

Im Bedarfsfalle kann das Negativ auch nach der Entwicklung mit FARMERschem Abschwächer abgeschwächt werden. —

Eigenschaften des Jodkollodiumverfahrens.

Das auf Jodsilberkollodiumschichten entwickelte Bild liegt vornehmlich auf der Oberfläche der Schichten. Die Schichten sind sehr dünn. Die Halogensilberteilchen in den Jodsilberkollodiumschichten sind wesentlich kleiner und wohl auch gleichmäßiger als diejenigen anderer Schichten, wie z. B. von Halogensilbergelatineschichten. Die Zerstreuung des die Jodkollodiumschichten durchsetzenden Lichtes wird also klein sein. Aus allen diesen Gründen haben die Rasterlinien und -punkte eine unübertroffene Schärfe. Eine vergleichende Messung (s. E. DEMICHEL [1]) des Auflösungsvermögens (vgl. auch Kapitel II, A, e, S. 50) verschiedener lichtempfindlicher Schichtarten ergab folgendes Bild. Es werden aufgelöst von

Jodsilberkollodiumschichten	450 Linien je Zoll,
Negativ-Bromsilbergelatinepapier für Photolithographie (Kodak Co.)	160 Linien je Zoll,
EASTMAN Process-Film (photomechanische Halogensilbergelatineschichten)	140 Linien je Zoll.

Nach Messungen von EDER (22, 163) haben die Silberpartikeln der Jodsilberkollodiumschichten im Durchschnitt einen Durchmesser von 1 μ. Diese Größe ist stark von der Entwicklung abhängig. Durch die Verstärkung nach dem Fixieren wachsen die Silberteilchen auf das Zwei- bis Dreifache ihrer ursprünglichen Dimensionen an.

Die Empfindlichkeit der Jodsilberkollodiumschichten beträgt ca. $^1/_{45}$ der einer photomechanischen Halogensilbergelatine-Trockenplatte[1]. Ein für die Praxis der Autotypie sehr schwerwiegender Fehler des nassen Verfahrens ist darin zu erblicken, daß es nicht möglich ist, die Schichten für alle Farben des Spektrums zu sensibilisieren. Dieser Nachteil hat zur Einführung des Bromsilberkollodiumverfahrens in die Praxis der Autotypie geführt.

Das Bromsilberkollodiumverfahren[2]. Ganz ähnlich wie eine Gelatinelösung hat auch eine Kollodiumlösung das Vermögen, feine Niederschläge suspendiert zu halten, so daß eine Emulsion entsteht.

Wird lösliches Bromid oder Chlorid in Kollodium gelöst und zu dieser Lösung alkoholische Silbernitratlösung gefügt, so entsteht eine Kollodiumemulsion, wie sie neben den oben beschriebenen Jodsilberkollodionschichten im Autotypieprozeß verwandt werden. Bromsilber- und Chlorsilberemulsionen bilden sich auf diese Weise leicht, während bei Verwendung von Jodsalzen das Jodsilber nur schwer in Suspension zu halten ist und ausfällt.

In der Praxis des Autotypieverfahrens kommen sowohl reine Bromsilber- als auch Bromchlorsilberemulsionen zur Verwendung. Diese werden im allgemeinen gußfertig von Fabriken bezogen (z. B. von E. Albert, München, reine Bromsilberemulsion; Sillib & Brinkmann, Bromchloremulsion). Bewährte Vorschriften zur Herstellung von Bromsilberkollodiumemulsionen wurden unter anderen von JONAS, EDER und HÜBL[3] angegeben. Die Schichten werden kurz

---

[1] Vgl. die Zusammenstellung in EDER (22, 287).

[2] Ausführliche Darstellung des Verfahrens s. EDER (22), dort auch weitere Literatur.

vor Gebrauch durch Handguß auf sorgfältig präparierte Spiegelglasplatten hergestellt und noch im nassen Zustand belichtet.

Im allgemeinen finden Bromsilberkollodiumemulsionen bzw. -schichten, welche mit Erythrosin (Tetrajod- bzw. Dijodfluoresceinnatrium) sensibilisiert sind, Verwendung. Hierdurch tritt nicht nur eine Sensibilisierung der Emulsionen für grünes und gelbes Licht, sondern auch eine beträchtliche Erhöhung der Gesamtempfindlichkeit (für weißes Licht) ein. Auch die Gradation wird wesentlich steiler. Die Sensibilisierung geschieht mit Erythrosinsilberlösungen.

Der **Entwickler** muß sehr kräftig und klar arbeiten. Es wird im allgemeinen ein Hydrochinon-Pottascheentwickler verwandt.

Das **Fixieren** geschieht mittels des gewöhnlichen Natriumthiosulfatbades.

Ähnlich wie bei dem oben behandelten Jodsilberkollodiumprozeß kann nach der Fixierung **abgeschwächt** bzw. **verstärkt** werden (FARMERscher Abschwächer; Blei- oder Kupferverstärkung).

Das **Auflösungsvermögen** der Bromsilberkollodiumemulsionen ist nicht so groß wie das der Jodsilberkollodiumschichten. Für die meisten Zwecke reicht es jedoch aus. Der Hauptvorteil der Bromsilberkollodiumemulsionen gegenüber den Jodsilberschichten liegt in der sehr leicht und vollständig gelingenden **Sensibilisierung** für die verschiedenen Spektralbezirke. Die Herstellung farbenrichtiger Reproduktionen oder mehrfarbiger Autotypdrucke von farbigen Originalen (Gemälden usw.) ist nur mit Hilfe der Bromsilberkollodiumschichten möglich. Als **Sensibilisatoren** werden die gleichen Farbstoffe wie sie in Kapitel II, B (S. 108) für die Bromsilbergelatineschichten erwähnt sind, verwendet (Pinafarbstoffe, Eosinfarbstoffe)[1].

Bei der Aufnahme der Teilplatten für Dreifarbendrucke usw. werden als **Filter** sowohl Flüssigkeitsfilter als auch Gelatinefilter verwandt. Als Behälter für die Flüssigkeitsfilter dienen im allgemeinen Kuvetten, welche dem Objektiv der Reproduktionskamera angepaßt sind.

Die Empfindlichkeit[2] der Bromsilberkollodiumschichten beträgt ohne Sensibilisierungszusätze ca. 1/20, mit Zusätzen (Eosin oder Pinafarbstoffe) ca. 1/5 der Empfindlichkeit einer unempfindlichen (photomechanischen) Emulsion.

β) Die Herstellung der Druckformen für den Hochdruckprozeß[3].

Zur Herstellung der Druckformen für den Hochdruckprozeß werden **Zinkplatten** und **Kupferplatten** von ca. 1,5—2,0 mm Dicke verwandt. Zink wird gewöhnlich für gröbere Autotypien (Zeitungsbilder usw.) gebraucht, da die Feinheiten in der Bildwiedergabe bei Verwendung von Zink nicht den Grad erreichen wie bei Verwendung von Kupferplatten. Ein für die Technik wesentlicher Vorteil der Zinkplatten liegt in ihrer größeren Billigkeit gegenüber den Kupferplatten.

Zur **Übertragung** des Bildes vom Negativ auf die Metallplatte dient in allen Fällen eine lichtempfindliche Bichromatkolloidschicht (Albuminbichromat, Leimbichromat). Die entwickelte und getrocknete Kolloidschicht übt die Funktion der Schablone für den nun folgenden **Ätzprozeß** aus.

Die Herstellung der Druckformen zerfällt also in zwei Arbeitsgänge:

1. Der Positivprozeß. — Kopieren eines positiven Bildes vom Negativ auf die Druckplatte.

2. Der Ätzprozeß (Chemigraphie). — Herausarbeiten des Druckreliefs.

---

[1] Vgl. Pinahandbuch der Höchster Farbwerke (I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. M. [*II*]).

[2] Vgl. die Tabelle in Bruns (*22*, 237).

[3] Ausführliche Darstellung s. Bruns (*I*).

Die Verfahren für diese beiden Prozesse weichen beim Zink- und Kupferverfahren voneinander zwar nicht im Prinzip, doch in der Ausführungsweise ab.

155. Das Zinkverfahren. Der Positivprozeß. Die Zinkplatten werden zunächst sorgfältig poliert und darauf mit einer Ammoniumbichromateiweißschicht überzogen. Nach dem Trocknen der Schicht wird das Bild durch Kontaktkopie mit dem Negativ auf die Albuminschicht bzw. auf die Zinkplatte übertragen. Nach der Belichtung wird die Schicht mit einer dünnen Farbschicht (Buchdruckfarbe) überzogen.

Es folgt die Entwicklung des positiven Bildes, indem über die in Wasser aufgequollene Schicht mit einem nassen Wasserbausch gewischt wird. Dabei werden die unbelichteten, daher nicht gegerbten Albuminschichtteile von der Zinkplatte entfernt, während die belichteten und infolgedessen gegerbten Schichtteile stehen bleiben. Darauf wird gewaschen und getrocknet. Die Zinkplatte ist nun fertig zum Ätzen:

Die Lichter des Bildes sind auf der Zinkplatte freigelegt, die Schatten durch die stehengebliebenen Albuminschichtteile geschützt.

Der Ätzprozeß (Chemigraphie). Um an den von der Albuminschicht freigelegten Stellen die Zinkplatten zu ätzen und so das Hochdruckrelief herzustellen, wird zunächst die schützende Albuminschicht unangreifbar für die Ätzlösung gemacht. Zu diesem Zweck wird unter gelindem Erwärmen der Albuminschicht ein schmelzendes Harz (Asphaltstaub, Drachenblutpulver) zugeführt, welches sich mit der Farbe zu einer beim Erkalten erstarrenden, säurewiderstandsfähigen Schicht vermengt. Die Rückseite der Platte wird mit Asphaltlack vor Ätzung geschützt.

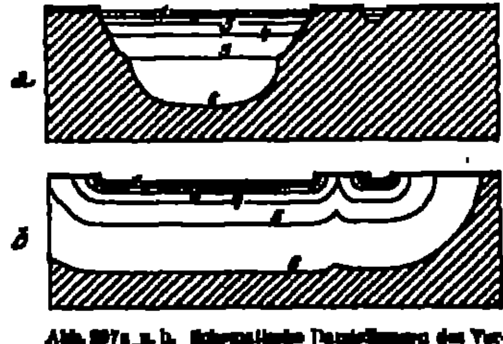


Abb. 297a u. b. Schematische Darstellungen des Verlaufs des Ätzprozesses ohne (b) und mit (a) Schutzschicht der Wände der Ätzvertiefung bei der Herstellung einer autotypischen Zink-Druckplatte.

Als Ätzlösung dient eine Lösung von Salpetersäure (ca. 2proz.). In dieser Lösung verbleibt die Platte nicht bis zur vollständigen Ätzung, da sonst auch die geschützten Stellen (Autotyppunkte) seitlich unterfressen und auf diese Weise korrodiert würden. Der Ätzprozeß muß daher nach kurzer Zeit unterbrochen werden. Die Platte wird aus der Ätzlösung genommen, mit Wasser abgespült und getrocknet. Dann werden die Seitenwände der Ätzvertiefungen durch erneutes Einstauben der Schicht mit Asphaltstaub oder Drachenblut vor Einwirkung der Salpetersäure geschützt und die ungeschützten Stellen von neuem geätzt. Bei wiederholten Ätzunterbrechungen (ca. 5mal) wird die Ätzung zu Ende geführt. Je nach der Art der Autotypie wird verschieden tief geätzt. Die richtige Leitung des Ätzprozesses ist von der Erfahrung des Ätzers abhängig.

Abb. 297a und b veranschaulicht schematisch den Verlauf des Ätzprozesses mit und ohne Unterbrechung, d. h. mit und ohne Schützen der Seitenflächen der Ätzvertiefungen.

Nach beendetem Ätzen wird die Platte von den schützenden Schichten befreit (durch Erwärmen und Behandlung mit Lauge). Die Druckflächen werden poliert. Das Klischee ist nun fertig zum Druck.

156. Das Kupferverfahren. Der Positivprozeß. Die Kupferplatten werden poliert und mit einer Lösung von Ammoniumbichromatfischleim überzogen. Auf

diese lichtempfindliche Schicht, **Emailschicht** genannt, wird nach dem Trocknen durch Kontaktkopie mit dem Rasternegativ das Bild übertragen.

Die folgende **Entwicklung** des Bildes auf der Kupferplatte erfolgt in derselben Weise wie beim Zinkverfahren (s. oben).

Nach der Entwicklung wird die Emailschicht durch Erhitzen der Kupferplatte zu einer säurefesten Schicht „**eingebrannt**". Darauf kann die Ätzung vorgenommen werden.

Der Ätzprozeß. Als **Ätzlösung** dient beim Kupferverfahren Eisenchloridlösung (von einer Konzentration von ca. 40% $FeCl_3$). Das Eisenchlorid wirkt auf das Kupfer entsprechend der Gleichung:

$$Cu + FeCl_3 = CuCl + FeCl_2.$$

Das so gebildete Ferrochlorid ist leicht, das so gebildete Kuprochlorid dagegen schwer löslich. Das Ferrochlorid geht daher in die Ätzflüssigkeit über, das Kuprochlorid dagegen lagert sich als Schlamm auf der Platte ab. — Bei großem Überschuß von Ferrichlorid bildet sich auch Kuprichlorid:

$$Cu + 2\,FeCl_3 = CuCl_2 + 2\,FeCl_2,$$

welches seinerseits wieder Kupfer unter Bildung von Kuprochlorid löst:

$$Cu + CuCl_2 = 2\,CuCl.$$

Hervorzuheben ist, daß bei dem Ätzprozeß mit Ferrichlorid das Kupfer gelöst wird, ohne daß eine Gasentwicklung eintritt. Hierdurch wird ein sehr gleichmäßiges Ätzen bedingt. — Durch Temperaturänderung kann die Ätzgeschwindigkeit geregelt werden.

Der Verlauf des Ätzprozesses wird wie beim Zinkverfahren unter häufigen Unterbrechungen und Vermeidung jeglicher Korrosion der geschützten Autotypieelemente geleitet. Die Seitenwände der Ätzvertiefungen werden mit Asphalt oder Schellack geschützt. Die Ätztiefe[1] beträgt bei einer normalen Autotypie (60 Linienraster) ca. 0,04 mm (Ätzdauer ca. 20 Minuten). Nach beendeter Ätzung ist die Platte fertig zum Druck.

b) Der Flachdruck[2] (Photolithographie, Offsetdruck).

157. Die Herstellung der Rasternegative. Der Flachdruck erfordert wie der Hochdruck Rasternegative, da er nur zwei Tonwerte drucken kann: Tiefschwarz und Weiß. Die **Herstellung der Rasternegative** für den Flachdruck geschieht in genau derselben Weise wie beim Hochdruckverfahren. Auch das **Aufnahmematerial** ist das gleiche: Es werden Jodsilberkollodium- oder Bromsilberemulsionsschichten verwandt.

158. Die Herstellung der Flachdruckklischees. Zur Herstellung der Flachdruckklischees werden Kalksteine aus Solnhofen (Bayern), sogenannte Lithographiesteine oder Zinkplatten verwendet. Der Lithographiestein konnte bisher in bezug auf die Güte der erzielten Reproduktion durch kein anderes Material vollwertig ersetzt werden. Doch hat er viele andere Nachteile infolge seines großen Gewichts d. h. seiner Unhandlichkeit, Zerbrechlichkeit und der Seltenheit von großen fehlerfreien Stücken, die den lithographischen Stein zu einem kostspieligen Material machen. In allen diesen Beziehungen wird er von der Zinkplatte übertroffen. Insbesondere können auch mit Zink zylindrische Klischees hergestellt werden, die sehr schnell und rentabel arbeitende Rotationsdruckverfahren ermöglichen.

---

[1] Vgl. die Tabelle in HUSS-HAY (*16*, *84*, 82).
[2] Ausführliche Darstellung s. z. B. RUSS (*1*).

Die Bildübertragung vom Negativ auf den Stein bzw. auf die Zinkplatte geschieht mittels Bichromatgelatineverfahrens, und zwar entweder direkt, wie bereits oben S. 460 angedeutet, oder indirekt mit Hilfe eines Übertragungspapieres.

Bei der zuletzt erwähnten, allgemein angewandten Methode wird zunächst eine Kopie vom Negativ auf ein Bichromatgelatinepapier, ähnlich dem beim Pigmentdruck verwandten Übertragungspapier (vgl. S. 455), hergestellt. Nach der Exposition wird die Papierkopie mit fetter Druckfarbe eingefärbt (durch Walzen) und darauf in kaltem Wasser entwickelt: Die belichteten, gegerbten Stellen quellen nicht auf, die unbelichteten, nicht gegerbten Stellen quellen auf. Die gegerbten Stellen halten daher die Farbe fest, und die ungegerbten stoßen sie ab, so daß durch Abwalzen der Kopie die Farbe von den ungegerbten Stellen entfernt werden kann. Man erhält so auf dem Papier die „Fettkopie". Es folgt nun die Übertragung dieser Fettkopie auf den Druckstein bzw. auf die Zinkdruckplatte.

Die Zinkplatten werden vor ihrer Verwendung einer Vorbehandlung unterworfen, welche bezweckt, daß die Zinkoberfläche an den farbfreien Stellen leicht und gleichmäßig Wasser annimmt. Die farbfreien Stellen des fertigen Klischees müssen stets feucht gehalten werden, damit bei den wiederholten Einfärbungen des Klischees diese Stellen stets die fette Farbe abstoßen und völlig farbfrei bleiben. — Die Vorbehandlung der Zinkplatten besteht in einer Aufrauhung der Oberfläche mit Hilfe von Ätzlösungen (Salpetersäure).

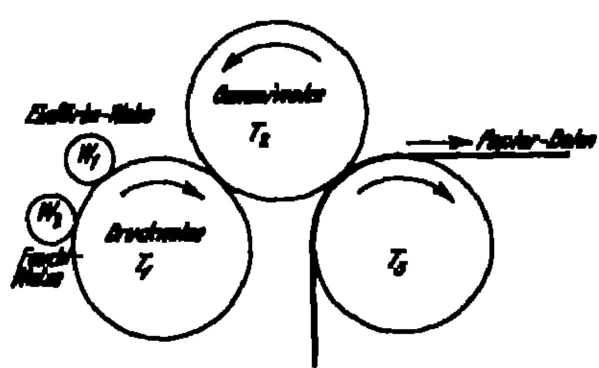


Abb. 298. Eine schematische Darstellung des Offsetdruckes.

Zwecks Übertragung der Fettkopie vom Umdruckpapier auf den Stein bzw. auf die Metallplatte wird das Papier in aufgequollenem Zustand unter starkem Druck auf den Stein bzw. auf die Metallplatte gepreßt. Beim Abheben des Papieres bleibt der größte Teil der Farbe auf dem Stein bzw. auf der Metallplatte zurück. Das Klischee ist damit im Prinzip druckfertig. — Es sei hervorgehoben, daß bei dem beschriebenen Umdruckverfahren durch die Reihenfolge: Negativ, Positiv, Druckform, Druck bei Verwendung eines normalen Negativs (ohne Umkehrprisma hergestellt, vgl. S. 473) ein seitenrichtiges Bild entsteht.

159. Der Offsetdruck. Wie bereits oben erwähnt (S. 472), ist es nicht möglich, bei Verwendung von Stein- oder Metallflachdruckklischees auf rauhem Papier zu drucken, da hier die Farbe nur sehr unvollständig übertragen wird. Diese Schwierigkeit ist in neuerer Zeit durch Ausbildung des Offsetdruckes überwunden worden.

Das Prinzip des Offsetdruckes ist in Abb. 298 dargestellt. T_1 stellt die Trommel dar, welche das Metallflachdruckklischee trägt. Durch die Walzen W_1 bzw. W_2 wird es dauernd eingefärbt bzw. angefeuchtet. T_2 ist eine Trommel, welche mit dünnem Gummituch bespannt ist und beim Rotieren die Farbschicht von der Trommel T_1 ständig abhebt. Bevor eine Stelle der Trommel T_2 bzw. des Gummituches mit dem Zylinder T_1 zum zweiten Male in Berührung kommt, gibt sie die Farbe an die Papierbahn ab, welche von der Trommel T_3 abläuft.

Das Prinzip des Offsetdruckes besteht also in der Verwendung eines Gummituches als unmittelbar druckender Klischeeunterlage, wodurch eine viel innigere Berührung zwischen Druckfläche und Papierfläche als bei Verwendung der Zink- bzw. Steinplatten erfolgt. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, für hochwertige Reproduktionen rauhes Papier anzuwenden, welches erstens billiger ist und zweitens bessere Bildwirkungen ergibt als das glatte, glänzende Kreidepapier.

Auf die allgemeinen Vorzüge des Flachdruckes dem Hochdruck gegenüber wurde bereits oben hingewiesen (S. 472).

c) Der Tiefdruck[1] (Heliogravüre).

160. Die Herstellung der Negative und Positive. Da sich ein Hochdruckklischee zu einem Tiefdruckklischee wie ein Positiv zu einem Negativ verhält, die Herstellung der Tiefdruckform aber auf prinzipiell dem gleichen Wege (Aufkopieren des Bildes auf die Druckplatte und Ätzen) erzeugt wird, so ist einleuchtend, daß im Gegensatz zum Hochdruck, wo von einem Negativ auf die Druckplatte kopiert wird, beim Tiefdruck das Kopieren des zur Ätzung bestimmten Pigmentbildes nach einem Diapositiv geschehen muß.

Von dem zu reproduzierenden Original ist also zunächst ein Negativ und von diesem ein Positiv herzustellen. Da das Tiefdruckverfahren Halbtöne wiedergibt, erübrigt sich die Auflösung der echten Halbtöne in unechte, d. h. die Verwendung von Rasternegativen bzw. -positiven. Infolgedessen ist auch die Heranziehung der Kollodiumverfahren nicht notwendig. Es können die empfindlicheren Bromsilbergelatineplatten bzw. -filme Verwendung finden. Von diesen ist vornehmlich zu fordern, daß sie eine Gradation besitzen, welche die Herstellung sehr halbtonreicher Diapositive erlaubt und welche jeden Verlust von Halbtönen bei der Übertragung des Originals auf das Negativ und von diesem auf das Diapositiv vermeiden läßt. Diese Forderung wird im idealen Fall durch eine geradlinige, unter 45° ansteigende Gradationskurve erfüllt. Der geradlinige Anstieg muß derart sein, daß der Objektumfang des Originals (vgl. S 385) völlig von ihm erfaßt wird. Derartige zur Herstellung von Tiefdrucknegativen und -positiven geeignete Platten und Filme sind im Handel erhältlich (z. B. „**Agfa**" phototechnische Platten [Normalplatten] und Filme).

161. Die Herstellung der Druckformen. Zur Herstellung der Tiefdruckklischees werden im allgemeinen Kupferplatten verwendet. Auf diese ist zunächst das **Pigmentbild zu übertragen.** Hierzu wird auf ein Übertragungspigmentpapier (vgl. S. 455), welches mit einer Kaliumbichromatgelatineschicht überzogen ist, das Diapositiv kopiert. Nach dem Kopieren wird das Papier gewässert, mit der Schichtseite auf die Kupferplatte aufgequetscht und mit warmem Wasser entwickelt: Die Papierunterlage schwimmt ab, das (negative) Gelatinerelief haftet auf der Kupferplatte (vgl. hierzu das Pigmentverfahren S. 455). Nach dem Trocknen des Gelatinereliefs kann die **Ätzung** vorgenommen werden. Das Pigmentbild besteht aus einem Relief, dessen Dicken zwischen den dichtesten und dünnsten Stellen ungefähr zwischen 15 und 5 μ (s. LEHMANN [17]) liegen.

Durch den Ätzprozeß sollen auf der Kupferplatte den Pigmentschichtdicken entsprechende, verschieden tiefe Aushöhlungen entstehen. Als Ätzmittel dient wie beim Kupferhochdruck **Ferrichlorid.** Während jedoch bei der Herstellung der Hochdruckformen entsprechend der Eigenart des Verfahrens nur erhabene oder vertiefte Flächen, ohne Zwischenstufen, herzustellen sind und infolgedessen der Ätzprozeß gewissermaßen in einfacher und grober Form wirkt, muß hier beim Tiefdruck eine feinste Abstufung der tiefgeätzten Stellen erzielt

[1] Ausführliche Darstellung s. [illegible] (*16*).

werden. Die Leitung des Ätzprozesses beim Tiefdruck hat daher auch in sehr subtiler Form zu erfolgen.

Die Geschwindigkeit des Ätzprozesses, welcher offenbar die Tiefe der Ätzung proportional ist, hängt ab von den beiden Hauptvorgängen:

1. Durchdringung der Pigmentschicht durch die Ferrichloridlösung;
2. Einwirkung der Ferrichloridschicht auf das Kupfermetall.

Der erstgenannte Vorgang bestimmt den Verlauf des Ätzprozesses primär. Erst nachdem die Quellung der Schicht ihr Maximum erreicht hat, kann offenbar der Ätzvorgang einsetzen. Der Quellungsprozeß ist wesentlich komplizierter als der zweite, welcher einfach durch den Chemismus der $FeCl_3$-Einwirkung auf das Kupfer bestimmt wird. Die beim Ätzprozeß eintretenden chemischen Umsetzungen sind bereits oben beim Hochdruckverfahren (S. 483) erwähnt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kupfer und Eisenchlorid steigt, wie zu erwarten ist, mit zunehmender Konzentration und Temperatur der $FeCl_3$-Lösung.

Für den Quellungsprozeß, also für das Eindringen der Eisenchloridlösung in die Pigmentgelatineschicht spielen folgende Faktoren eine Rolle:

1. die Dicke der Pigmentschicht;
2. die Gerbung der Pigmentschicht;
3. die Konzentration der $FeCl_3$-Lösung;
4. die Temperatur der $FeCl_3$-Lösung.

Von der *Dicke der Pigmentschicht* hängt der Quellungsprozeß bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen (2—4) in der Weise ab, daß die Zeit zum Erreichen des Quellungsmaximums mit der Schichtdicke sehr viel schneller als proportional der Schichtdicke zunimmt. Dieses Resultat ergibt sich aus folgender Vorstellung über den Quellungsprozeß: Für unendlich dünne Gelatineschichten gilt der Ansatz:

$$\frac{ds}{dt} = K(a - s),$$

worin bedeuten:

s die aufgenommene Flüssigkeitsmenge (Quellung),
a das Maximum der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge,
K die Konstante.

Integriert zwischen 0 und a, ergibt sich für die Zeit bis zur maximalen Quellung:

$$t = K \cdot \ln a .$$

Für unendlich dünne Schichten ist also die Zeit bis zum Erreichen des Quellungsmaximums proportional dem Logarithmus der Schichtdicke. Für Gelatineschichten von bestimmten Dicken ist nun noch die vorstehende Betrachtungsweise auf den Fall auszudehnen, daß viele unendlich dünne Schichten übereinandergelagert sind. Die Rechnung ergibt, daß in diesem Fall die Zeit, welche für den maximalen Quellungszustand benötigt wird, mit wachsender Schichtdicke sehr viel schneller ansteigt als proportional der Schichtdicke (s. H. Lehmann [1]).

Die *Gerbung* der Pigmentschicht verzögert das Eindringen der $FeCl_3$-Lösung in die Schicht. Da konzentrierte $FeCl_3$-Lösungen gerbend auf Gelatine einwirken, die Gerbung der Pigmentschicht also verstärken werden, so ist die Tatsache erklärlich, daß verdünnte $FeCl_3$-Lösungen schneller zu ätzen beginnen als konzentrierte Lösungen. Insofern ist also der Quellungsprozeß auch von der *Konzentration* der Ätzlösung abhängig. Weiterhin spielt auch der p_H-Wert der Ätzlösung eine Rolle. *Erhöhung der Temperatur* der Ätzlösung beschleunigt natürlich den Quellungsprozeß.

Ist das Quellungsmaximum bzw. das Quellungsgleichgewicht der Pigmentschicht erreicht, so wird die Nachlieferung von Ätzflüssigkeit an die Oberfläche der Kupferplatte durch einen Diffusionsprozeß geregelt.

Für die **Praxis der Ätzung** von Tiefdruckformen ergibt sich aus den vorstehenden Betrachtungen, daß die Kupferplatten durch starke $FeCl_3$-Lösungen langsam und nur unter den dünnsten Pigmentschichtstellen geätzt werden, während verdünntere Lösungen auch die dicken Stellen rasch durchsetzen. Es wird deshalb die Ätzung mit einer konzentrierten $FeCl_3$-Lösung (ca. 45% $FeCl_3$) begonnen und mit verdünnteren beendet (im allgemeinen in 3 Stufen: 40%, 37%, 34% $FeCl_3$). Die Abstufung der Mitteltöne wird auf diese Weise bedeutend verbessert.

Nach der Ätzung wird die Kupferplatte von der Pigmentschicht befreit und darauf elektrolytisch **verstählt**.

Die Verstählung hat den Zweck, die Verwendungsdauer der Druckform zu erhöhen. Durch das Abwischen der Form nach der Einfärbung würden ohne Verstählung der weichen Kupferdruckfläche bald die feineren Details abgeschliffen werden.

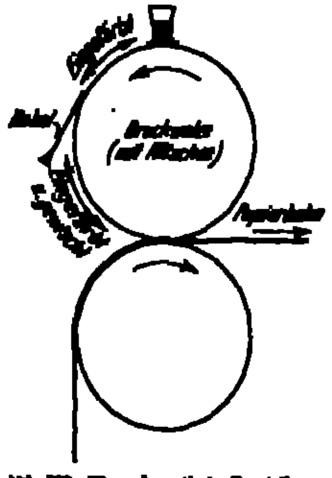


Abb. [illegible]. Eine schematische Darstellung des Rotations- (Rakel-) Tiefdrucks.

Für die Tiefdruckklischees spielt noch die „**Körnung**" der Druckfläche eine Rolle. Sie wurde bisher nicht erwähnt, weil sie keine eigentlich prinzipielle Bedeutung für das Tiefdruckverfahren hat, sondern mehr eine rein technische. Die „Körnung" der Oberfläche übersieht die druckende Fläche des Klischees gleichförmig mit einem unregelmäßigen Netz feiner Punkte, welche vor Einwirkung der Ätzung geschützt waren. Dadurch wird die Oberfläche ähnlich wie durch die Hochdruckrasterung in einzelne Druckelemente aufgelöst. Das Korn der Heliogravüre ist jedoch viel feiner als das Rasterkorn und hat den Zweck, beim Wischen der Tiefdruckform nach der Einfärbung dem Wischer eine Führung zu geben, damit aus Ätzvertiefungen von größeren zusammenhängenden Flächenausdehnungen nicht die Farbe ausgewischt wird. Außerdem werden durch die Körnung die glatten Flächen im Klischee belebt, und die Bildwirkung wird gesteigert.

Das Korn wird durch Einstauben der Kupferplatte mit Asphalt und Einbrennen desselben auf der Kupferplatte vor dem Aufbringen des Gelatinereliefs auf die Platte erzeugt. Bei dem „Einbrennen" schmilzt der Asphalt zu kleinen Körnchen zusammen, welche die Kupferplatte vor Einwirkung der Ätzlösung schützen. Die Ätzlösung wirkt nur zwischen den Körnchen, wo die Kupferplatte freiliegt. Wie ersichtlich, steht also die Körnung der Tiefdruckklischees mit der Entstehung des Bildes, insbesondere mit der Entstehung der Halbtöne nicht in dem prinzipiellen Zusammenhang wie die Rasterung bei den Hochdruckklischees.

169. Der Rotations- (Rakel-) Tiefdruck. Wie schon bei den anderen Verfahren erwähnt, erlangt ein Reproduktionsverfahren für die Technik erst dann größere Bedeutung, wenn es sich ermöglichen läßt, von der einfacheren Druckpresse mit plattenförmigen Klischees zu dem Rotationsverfahren mit zylindrischen überzugehen. Erst in dieser Ausführungsform arbeitet ein Verfahren mit der nötigen Schnelligkeit, um billige Massenauflagen zu liefern.

Der Übergang zum Rotationsverfahren beim Tiefdruck wird dem Hoch- und Flachdruck gegenüber dadurch erschwert, daß nach dem Einfärben der Druckform, bevor der Druck beginnen kann, ein sorgfältiges Abwischen der überschüssigen Druckfarbe notwendig ist. Jedoch gelang es durch Einführung der

„Rakel", auch dieses Problem zu lösen, so daß in den modernen Rotationstiefdruckmaschinen sowohl Einfärben als auch das Wischen der Druckform maschinenmäßig ausgeführt werden.

Die Rakel besteht aus einem scharf geschliffenen Messer, die an der Drucktrommel so angebracht ist, daß die Druckform durch das Messer von der überschüssigen Farbe gereinigt wird, bevor sie bei der weiteren Bewegung der Maschine mit dem zu bedruckenden Papier in Berührung kommt. In Abb. 299 ist der Druckvorgang schematisch dargestellt.

Damit das Rakelmesser beim Abstreichen der Farbe die Bildkonturen nicht angreift und in die Gravürstelle nicht einfällt, d. h. die Farbe aus den Gravürstellen herausreißt, ist eine sichere Führung des Rakelmessers notwendig. Das Asphaltkorn der Klischees, wie es bei der Heliogravüre hergestellt wird, ist hierzu ungeeignet. Es wird an dessen Stelle ein kreuzrasterartiges Schutzgitter einkopiert (60—70 Linien je Zentimeter = 150—180 Linien je Zoll).



Abb. 300. Mikrophotogramm eines Rotations- (Rakel-) Tiefdruckes.

Die modernen Schnellpressen-Tiefdruckmaschinen drucken auf jedem Papier, auch auf rauhem Papier und gewöhnlichem Zeitungspapier mit größter Geschwindigkeit sehr exakt.

Durch die Überlagerung des Rasternetzes über das Tiefdruckbild wird natürlich auch, wie beim autotypischen Hochdruck, eine Zerlegung des Bildes in einzelne Bildelemente hervorgerufen. Jedoch unterscheiden sich die Bildelemente der beiden Verfahren darin, daß sie beim Hochdruck gleich schwarz und verschieden groß, beim Tiefdruck aber gleich groß und verschieden schwarz sind. Abb. 300 zeigt die Vergrößerung eines Schnellpressen-Tiefdruckbildes. Ein Vergleich von Abb. 300 mit Abb. 294 bzw. 296 läßt die Unterscheidungsmerkmale beider Bilder bezüglich ihrer Herkunft deutlich erkennen.

d) Der Lichtdruck.

Das Prinzip des Lichtdrucks ist schon oben (S. 470) dargelegt. An Einzelheiten ist noch hinzuzufügen, daß durch die Zwischenschaltung der Gelatineschicht zwischen Glasunterlage und Kopierschicht die Druckfläche ein sogenanntes „Runzelkorn" erhält, ähnlich dem Asphaltkorn der Heliogravüre.

In neuerer Zeit werden statt der Glasplatten Filme zur Herstellung der Lichtdruckformen verwandt. Neben großer Verbilligung wird hierdurch die Möglichkeit geschaffen, die Druckform auf Holzblöcken zu montieren und gleichzeitig neben Buchdrucklettern zu drucken.

Namen- und Quellenverzeichnis.

Den weitaus überwiegenden Teil beansprucht die Aufführung der Quellen, denn bloße Namen ohne Quellenangabe finden sich allein im geschichtlichen Abschnitt. Ich war dafür auf die bekannten Geschichtswerke angewiesen und konnte daher gelegentlich die Vornamen der aufgeführten Entdecker nicht angeben.

Die Quellen wurden nach bestem Vermögen zeitlich geordnet, obwohl ich auch da um Nachsicht bitten muß, wenn mir (etwa bei Büchern) das Ausgabejahr zu spät bekannt wurde, um die vorläufig angenommene Reihenfolge noch zu ändern. Daß ich bis zuletzt der Vollständigkeit für alles Grundlegende nachgestrebt habe, wird man aus den verschiedenen Einschaltungen (*6a*, *8a*, *8b* usw.) ersehen. — Um die Schriften (etwa einer Präsenzbibliothek, wo ein Zeitverlust durchaus vermieden werden muß) mühelos bestellen zu können, wurden die Ortsangaben möglichst vollständig gemacht. Das erfordert gelegentlich keine geringe Mühe, wenn beispielsweise beim Photographic J. in der neueren Zeit grundsätzlich zwei Bandnummern (nach alter und nach neuer Zählung) angegeben sind, oder wenn in Z. Photogr. die Hefte eines Bandes Monate in der Regel von 2 (wenn nicht sogar 3) verschiedenen Kalenderjahren umfassen. — Bei der Beschränktheit meiner Hilfsmittel habe ich es möglicherweise hier und da an der wünschenswerten letzten Genauigkeit mangeln lassen, aber zum Auffinden werden die mitgeteilten Hinweise genügen.

Die zahlreich vorkommenden Verfasserpaare oder -gruppen finden sich hier nach dem ersten Namen eingeordnet, aber die Auffindung ist durch Kreuzverweisungen auch dann ermöglicht, wenn man sich nur eines Namens an späterer Stelle erinnern sollte.

Jede Verweisung ist mit der zugehörigen Seitenzahl gebucht, so daß man aus der Menge der Seitenziffern auf die Bedeutung der Arbeit für die vorliegende Darstellung schließen kann. — Aufführungen in Anmerkungen sind in diesem Verzeichnis durch die an der Seitenzahl hinaufgesetzte Anmerkungsziffer sofort kenntlich gemacht.

Druck von C. G. Röder A.-G., Leipzig.

